

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
Departamento de Petrología y Geoquímica



**TESIS DOCTORAL**

**Petrología, sedimentología y geoquímica de los travertinos y  
tobas del Barranco de Azuaje (Gran Canaria): características  
e implicaciones**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Álvaro Rodríguez Berriguete**

**Directora**

**Ana María Alonso Zarza**

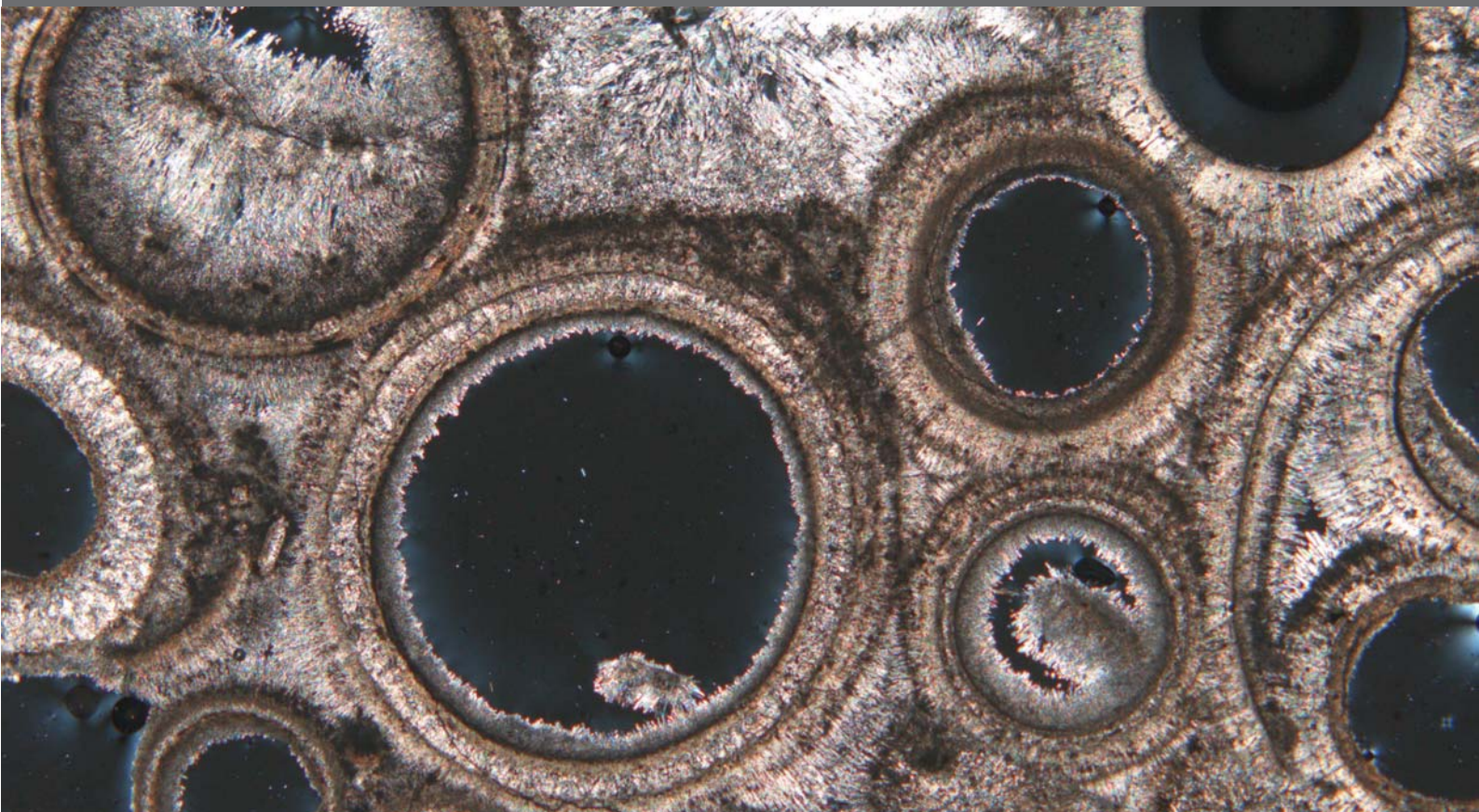
**Madrid, 2018**



Departamento de Petrología y Geoquímica  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid

TESIS DOCTORAL

**Petrología, sedimentología y geoquímica  
de los travertinos y tobas del Barranco de  
Azuaje (Gran Canaria):  
Características e implicaciones**



Álvaro Rodríguez Berriguete



Departamento de Petrología y Geoquímica  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid



Instituto de Geociencias  
CSIC-UCM

# Petrología, sedimentología y geoquímica de los travertinos y tobas del Barranco de Azuaje (Gran Canaria): Características e implicaciones

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en  
Geología por

Álvaro Rodríguez Berriguete

Directora  
Dra. Ana María Alonso Zarza

Madrid, 2017



Departamento de Petrología y Geoquímica  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Universidad Complutense de Madrid



Instituto de Geociencias  
CSIC-UCM

# Petrología, sedimentología y geoquímica de los travertinos y tobas del Barranco de Azuaje (Gran Canaria): Características e implicaciones

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Geología  
por Álvaro Rodríguez Berriguete

Madrid, Febrero de 2017

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Petrología y Geoquímica de la Universidad Complutense de Madrid y en el Instituto de Geociencias del CSIC bajo la dirección de Ana M. Alonso Zarza, Catedrática de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid.

Directora

Álvaro Rodríguez Berriguete

Dra. Ana María Alonso Zarza



# Agradecimientos

Tras cinco años de trabajo de investigación y redacción de la Tesis Doctoral, son muchas las cosas que tengo que agradecer, y son muchas las personas que, de una u otra manera han contribuido de forma importante a que fuera una realidad.

A mi directora, la catedrática Dra. Ana M. Alonso-Zarza por todo lo que me ha enseñado, por todo lo que me ha sufrido, y sobre todo por haber puesto orden en mi caos mental. Si tuviera que devolvértelo todo, estaría pagando toda la vida... Mil gracias Ana.

Al Departamento de Petrología y Geoquímica y a la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense, así como a todas las personas que en ellos trabajan, por su gran acogida y el trato de todos estos años.

Al Dr. Alfonso Meléndez (U. de Zaragoza), por todos los días de campo con la mochila a cuestas y por las (miles de) fotos, por el *vasito' Firgas*, y por darme cobijo y comida caliente durante una semana en Zaragoza..."¡todos somos contingentes, pero tú eres necesario!".

Al Dr. Ángel La Iglesia (IGEO-CSIC) por enseñarme una pequeña parte de su vasto conocimiento y por toda su ayuda con las difracciones.

A los Dres. M. Carmen Cabrera y F. J. Pérez Torrado de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, por acogerme allí durante tres provechosos meses y, sobre todo, por ser los impulsores de esta Tesis.

A la gente del Taller de Preparación de Muestras (Pedro, Carmen y Marian), de los CAIs de la Facultad y del IGEO-CSIC, del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (UCM) y del Laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC). Mil gracias por vuestra ayuda y vuestro trabajo. Una parte importante de esta Tesis es vuestra.

A los Serveis Científic Tecnics de la U. de Barcelona y particularmente al Dr. J. Perona, por atendernos con gusto y estar siempre dispuesto a ayudar.

Al personal del ICT Jaume Almera (CSIC) de Barcelona, y especialmente al Dr. S. Giralt, por su excelente predisposición y por su ayuda con las dataciones y el *microdrill*.

A la gente del Instituto de Paleontología Ivan Rakovec (ZRC-SAZU) de Liubiana (Eslovenia), especialmente a las Dras. Andrea Martín Pérez y Špela Goričan y a A. Košir, por darme todas las facilidades del mundo y alguna más durante el mes y medio que pasé allí. Y por el café (hvala Kata!). Y por hacerme sentir en familia.

A los profesores e investigadores a los que he tenido el gusto de conocer en estos años en congresos, reuniones y otros eventos y que han sido muy importantes por su ayuda, sus consejos, y sobre todo por su cariño. Gracias a todos.

A mi mujer, Xana, porque ha sufrido el día a día de una parte importante de mi vida de estudiante, y particularmente la redacción de esta Tesis. Por su paciencia, su comprensión y por compartir su vida conmigo, que tiene mucho mérito.

A mi familia, por su apoyo, su fuerza, y porque lo que soy se lo debo en gran medida a ellos. A mi abuelo Román, por despertar mi interés por la ciencia. A mi abuelo Pablo, por enseñarme a ser pragmático (aunque a veces se me olvide). A mi madre y mi padre, por dárme todo. A mis hermanos, por estar siempre ahí.

A los doctorandos, compañeros y compañeras durante todos estos años, por el apoyo, las risas, los cafés, las cervezas y la terapia. Sin nada de esto, esta Tesis no se habría acabado nunca.

A mis amigos, por levantarme el ánimo cuando más falta me hacía, por creer en mí cuando ni yo mismo lo veía claro y por su apoyo incondicional. Se os quiere y lo sabéis.

A la gente del HRJC, por la puesta a punto, los cuidados...y porque si no es por ellos igual no lo cuento...

A Bruno. Siempre estás conmigo chiquitín.

Gracias a todos.

Durante la realización de la Tesis, el Doctorando ha disfrutado de un Contrato acogido a Ayuda del Grupo de Investigación BSCH-UCM 910404, una Beca Complutense Predoctoral, una Subvención para estancia de movilidad de estudiantes en Programas de Doctorado con Mención Hacia la Excelencia (MHE2011-00002) y una Ayuda para Estancias Breves UCM 2015. La investigación a estado financiada por los proyectos CGL2011-27826-C02-01 (Ministerio de Ciencia e Innovación) y CGL2014-54818-P MINECO.



# Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Abstract</i> .....  | i         |
| <i>Resumen</i> .....   | iv        |
| <br>   |           |
| <b>Capítulo 1. Introducción, objetivos y antecedentes</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>1.1. Travertinos y tobas: características, definiciones, polémicas, e interés de su estudio</b> ..... | <b>1</b>  |
| <b>1.2. Antecedentes</b> .....   | <b>7</b>  |
| 1.2.1. Estudios científicos sobre tobas y travertinos: desde los<br>pioneros a la actualidad.....        | 7         |
| 1.2.2. Travertinos y tobas en Canarias.....  | 8         |
| <b>1.3. Objetivos</b> .....  | <b>9</b>  |
| <br>   |           |
| <b>Capítulo 2. Metodología general</b> .....   | <b>13</b> |
| <b>2.1. Introducción</b> .....   | <b>13</b> |
| <b>2.2 Trabajo bibliográfico</b> .....   | <b>13</b> |
| <b>2.3. Trabajo de campo</b> .....   | <b>14</b> |
| <b>2.4. Trabajo de gabinete</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>2.5. Análisis petrológico</b> .....   | <b>14</b> |
| <b>2.6. Análisis geoquímicos</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>2.7. Análisis mineralógico e isotópico</b> .....  | <b>15</b> |
| <b>2.8. Dataciones</b> .....   | <b>16</b> |
| <b>2.9. Tratamiento de datos y Cálculos geoquímicos</b> .....  | <b>16</b> |
| <b>2.10. Tratamiento de datos isotópicos</b> .....   | <b>17</b> |



|   |           |
|---|-----------|
| 2.10.1. Isótopos estables de carbono y oxígeno.....   | 17        |
| 2.10.2. Relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....  | 19        |
| <b>Capítulo 3. Contexto geológico, geomorfológico, estructural y climático.....</b>                       | <b>21</b> |
| <b>3.1. La isla de Gran Canaria.....</b>  | <b>21</b> |
| 3.1.1. Situación geográfica.....  | 21        |
| 3.1.2. Contexto geológico.....  | 21        |
| 3.1.3. Geomorfolología.....   | 25        |
| 3.1.4. Climatología y meteorología.....   | 25        |
| 3.1.5. Hidrogeología.....   | 30        |
| <b>3.2. El Barranco de Azuaje.....</b>  | <b>31</b> |
| 3.2.1. Situación, características y delimitación del área de estudio.....                                 | 31        |
| 3.2.2. Geología.....  | 34        |
| 3.2.3. Hidrogeología.....   | 34        |
| <b>3.3. Resultados sobre el contexto geológico, geomorfológico y estructural del área de estudio.....</b> | <b>35</b> |
| 3.3.1. Geomorfolología.....   | 35        |
| 3.3.2. Geología.....  | 37        |
| <b>3.4. Discusión.....</b>  | <b>38</b> |
| 3.4.1. Morfología del barranco y su incisión.....   | 38        |
| 3.4.2. Litologías y fracturación.....   | 38        |
| 3.4.3. Edades relativas de la fracturación y de la incisión.....  | 40        |
| 3.4.4. Hidrogeología.....   | 41        |
| <b>3.5. Resumen del capítulo.....</b>   | <b>42</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Capítulo 4. Descripción de los depósitos.....</b>  | <b>45</b>  |
| <b>4.1. Introducción.....</b>   | <b>45</b>  |
| 4.1.1. Morfología de los depósitos de travertino y toba.....  | 45         |
| 4.1.2. Unidades sedimentarias.....  | 45         |
| 4.1.3. Subambientes de depósito.....  | 46         |
| 4.1.4. Modelo proximal-distal.....  | 48         |
| 4.1.5. Facies y microfacies.....  | 49         |
| <b>4.2. Descripción de los depósitos del Barranco de Azuaje.....</b>  | <b>52</b>  |
| 4.2.1. Escala de afloramiento.....  | 52         |
| 4.2.1.1. Los depósitos proximales ( <i>perched o colgados</i> ) .....   | 53         |
| 4.2.1.2. Los depósitos medios ( <i>fluviales</i> ) .....  | 60         |
| 4.2.1.3. Los depósitos distales ( <i>fluviales</i> ) .....  | 67         |
| 4.2.1.4. Discontinuidades.....  | 71         |
| 4.2.2. Asociaciones de facies y secuencias.....   | 72         |
| 4.2.3. Descripción de las texturas primarias y diagenéticas obliterativas.....  | 79         |
| 4.2.3.1. Calizas autóctonas ( <i>formadas in situ, sobre un sustrato fijo, con</i><br><i>componentes inicialmente unidos</i> )..... | 81         |
| 4.2.3.2 Calizas “alóctonas” ( <i>formadas por partículas inicialmente sueltas</i> ).....  | 90         |
| 4.2.3.3. Calizas diagenéticas con textura obliterativa.....   | 100        |
| 4.2.4. Contenido fósil.....   | 101        |
| 4.2.5. Diagénesis.....  | 107        |
| 4.2.6. Porosidad.....   | 115        |
| <b>4.3. Discusión y conclusiones parciales del capítulo.....</b>  | <b>116</b> |
| 4.3.1. Características de los depósitos y su relación con la fracturación.....  | 116        |
| 4.3.2. Procesos dominantes en la formación de los depósitos.....  | 119        |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.3. Alternancias y variaciones de facies: funcionamiento del sistema y su relación con el clima y el crecimiento de los depósitos..... | 122 |
| 4.3.4. Historia geológica de los travertinos y tobas del barranco de Azuaje.....  | 123 |
| 4.3.5. Climatología durante el período de depósito.....   | 125 |

## **Capítulo 5. Mineralogía y Geoquímica.....127**

### **5.1. Introducción.....127**

### **5.2. Resultados e interpretación.....130**

#### 5.2.1. Composición mineralógica de los depósitos del barranco.....130

#### 5.2.2. Morfología de cristales y agregados de cristales de aragonito y calcita .....136

##### *5.2.2.1. Cristales fibrosos y aciculares de aragonito .....137*

##### *5.2.2.2. Cristales fibrosos-aciculares de calcita.....139*

##### *5.2.2.3. Dendritas de cristales rómbicos.....139*

##### *5.2.2.4. Cristales romboédricos.....140*

##### *5.2.2.5. Cristales trigonales.....141*

##### *5.2.2.6. Cristales prismáticos.....141*

##### *5.2.2.7. Cristales dodecaédricos.....142*

##### *5.2.2.8. Cristales escalenoédricos o en diente de perro (dog-tooth) .....143*

#### 5.2.3. Morfologías cristalinas de los minerales accesorios.....143

##### *5.2.3.1. Óxidos y oxi-hidróxidos.....143*

##### *5.2.3.2. Otros.....146*

#### 5.2.4. Geoquímica de los depósitos.....147

##### *5.2.4.1. SEM-EDS.....147*

##### *5.2.4.2. SEM-CL.....150*

##### *5.2.4.3. Microsonda Electrónica.....156*

### **5.3. Discusión.....166**

#### 5.3.1. Aragonito vs. calcita: factores de control e implicaciones.....166

|   |            |
|---|------------|
| 5.3.2. Variaciones en la morfología de cristales y agregados de cristales a lo largo del barranco: implicaciones..... | 167        |
| 5.3.3. Composición química y su relación con los procesos de precipitación y la mineralogía de los depósitos.....     | 168        |
| <b>5.4. Conclusiones parciales del capítulo.....</b>  | <b>172</b> |

## **Capítulo 6. Geoquímica isotópica.....175**

### **6.1. Introducción.....175**

6.1.1.  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ .....175

6.1.2.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....177

### **6.2. Resultados e interpretación.....178**

6.2.1.  $\delta^{18}\text{O}$ .....178

6.2.2.  $\delta^{13}\text{C}$ .....178

6.2.3. Correlación entre  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .....180

6.2.4. Interpretación de los resultados  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ .....180

6.2.5. Relación entre el contenido en aragonito y los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .....185

6.2.6.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....188

### **6.3. Discusión.....190**

6.3.1. Origen del carbono, del oxígeno y del calcio y sus implicaciones.....190

6.3.2. Procesos sedimentarios y fraccionamiento isotópico.....191

6.3.3. Influencia de la composición mineralógica en las señales de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ .....192

### **6.4. Conclusiones parciales del capítulo.....194**

## **Capítulo 7. Geocronología.....197**

### **7.1. Introducción: métodos de datación, importancia y problemas.....197**

### **7.2. Dataciones relativas.....198**

### **7.3. Dataciones absolutas.....199**



|  |                |
|--|----------------|
| 7.3.1. Radiocarbono.....   | 199            |
| 7.3.2. U/Th.....   | 200            |
| <b>7.4. Discusión.....</b>   | <b>201</b>     |
| 7.4.1. Relación entre la lava de fondo de barranco y los depósitos carbonáticos.....   | 201            |
| 7.4.2. Edad y marco paleoclimático.....  | 202            |
| 7.4.3. Edad e implicaciones sobre la erosión en el barranco.....   | 203            |
| <b>7.5. Conclusiones parciales del capítulo.....</b>   | <b>203</b>     |
| <br><b>Capítulo 8. Cálculos isotópicos.....</b>  | <br><b>207</b> |
| <b>8.1. Introducción: ecuaciones de fraccionamiento isotópico en función de la temperatura.....</b>  | <b>207</b>     |
| <b>8.2. Hipótesis.....</b>   | <b>208</b>     |
| 8.2.1. Hipótesis para el cálculo mediante las ecuaciones de fraccionamiento de $\delta^{18}\text{O}$ .....   | 208            |
| 8.2.2. Hipótesis para el cálculo mediante las ecuaciones de fraccionamiento de $\delta^{13}\text{C}$ .....   | 210            |
| <b>8.3. Validez de las ecuaciones de fraccionamiento isotópico utilizadas.....</b>   | <b>210</b>     |
| 8.3.1. Ecuaciones de fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ : ¿representan fraccionamiento isotópico en equilibrio?.....                 | 211            |
| 8.3.2. Diferencias de fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ entre aragonito y calcita.....  | 212            |
| 8.3.3. Ecuaciones de fraccionamiento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ : desequilibrio, efectos cinéticos y limitaciones.....                       | 213            |
| <b>8.4. Resultados, comparación de ambas hipótesis y sus implicaciones.....</b>  | <b>214</b>     |
| 8.4.1. Resultados de los cálculos mediante el fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ a partir de ambas hipótesis, por afloramientos..... | 214            |
| 8.4.1.1. Síntesis de valores de temperatura y $\delta^{18}\text{O}_w$ calculados .....   | 223            |
| 8.4.1.2. Síntesis de las tendencias de variación de temperatura y $\delta^{18}\text{O}_w$ na lo largo del sistema.....                               | 224            |

|  |                |
|--|----------------|
| 8.4.2. Resultados de los cálculos mediante el fraccionamiento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de ambas hipótesis, por afloramientos..... | 224            |
| <b>8.5. Discusión de los resultados del cálculo isotópico.....</b>   | <b>227</b>     |
| 8.5.1. Diferencias isotópicas entre aragonito y calcita y su posible significado.....  | 227            |
| 8.5.2. Origen del $\text{CO}_2$ y sus implicaciones.....   | 229            |
| <b>8.6. Conclusiones parciales del capítulo.....</b>   | <b>230</b>     |
| <br><b>Capítulo 9. Discusión.....</b>  | <br><b>233</b> |
| <b>9.1. Significado paleoambiental de los depósitos carbonáticos del Barranco de Azuaje.....</b>   | <b>233</b>     |
| 9.1.1. Clima y formación de los depósitos.....   | 233            |
| 9.1.2. Geomorfología y fracturación.....   | 236            |
| 9.1.3. Relación de los carbonatos con el vulcanismo Holoceno.....  | 238            |
| <b>9.2. Implicaciones para el conocimiento de los carbonatos continentales.....</b>  | <b>239</b>     |
| 9.2.1. Precipitación biogénica vs. abiogénica.....   | 239            |
| 9.2.2. Travertino vs. toba.....  | 241            |
| 9.2.3. ¿Es posible la clasificación de este tipo de carbonatos?.....   | 242            |
| <br><b>Capítulo 10. Conclusiones finales .....</b>   | <br><b>245</b> |
| <b>10.1. Características generales del sistema de depósito y del sistema hidrogeológico.....</b>   | <b>245</b>     |
| <b>10.2. Condiciones de formación.....</b>   | <b>245</b>     |
| <b>10.3. Implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas.....</b>   | <b>247</b>     |
| <b>10.4. Implicaciones para el estudio de los carbonatos continentales.....</b>  | <b>248</b>     |
| <br><b>Bibliografía. ....</b>  | <br><b>251</b> |
| <b>Anexos.....</b>   | <b>273</b>     |

## **Abstract**

The aim of the present Doctoral Thesis is the petrographic and geochemical characterization of the spring and fluvial carbonate deposits (travertines and tufas) of the Barranco de Azuaje, in the island of Gran Canaria. From this characterization the paleoenvironmental and paleoclimate implications of the presence of these carbonates in this context are discussed.

To this end, different field campaigns have been carried out in which samples have been taken, stratigraphic columns and field schemes have been made as well as the collection of abundant photographic material. Samples have been studied using conventional (transmitted and reflected light), and scanning electron microscopy (SEM). X-ray diffraction, electron microprobe, and cathodoluminescence and EDS (backscattered electron detector) coupled to SEM analyses have been performed. Carbon and oxygen stable isotopes and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  relation analyses have also been obtained, as well as dating using the U / Th and  $^{14}\text{C}$  methods.

The Azuaje Ravine is located in the north of the island, entrenched on volcanic rocks mainly Pliocene to Pleistocene, coming to appear in some points a Miocene phonolitic substrate. It is one of the longest ravines of the island, and one of the most deeply incised of the northern part of Gran Canaria, with a history of incision that dates back to about 2.29 Ma.

The carbonate deposits are located in a section about 3 km within the ravine. In the upper part of this section perched deposits (proximal deposits) attached to the walls of the ravine, and deposits in fluvial position (medium deposits) occur, both with predominantly travertine textures. In the lower part of this section of ravine, the deposits only appear in fluvial position (distal deposits), and they present tufa-like textures.

The facies of the most common proximal and medium deposits are those developed on fixed (autochthonous) substrates, such as boundstones of stromatolites, bryophytes, dendrites, and less frequently coated stems (mainly hanging stems). The primary crystalline facies form crystalline crusts with palisade, fan or botryoidal crystal arrangements, or as concentric envelopes in speleothems. The most common loose (allochthonous) particles are packstones-grainstones to rudstones of oncoids, rafts, coated bubbles, wackestones-packstones of phytoclasts, and sometimes intraclastic packstones-grainstones.

In distal deposits, the most common facies are boundstones of stromatolites,

bryophytes, encrusted stems and algae, rudstones of oncoids, and intraclasts (mainly broken coated stems). These deposits have higher porosity and higher content in plant molds and imprints, than the proximal and medium deposits.

Mineralogy is mostly calcium carbonate. The proximal and medium deposits are made of aragonite, calcite or mixtures of both in different proportions. In the distal deposits there is only calcite. Other identified mineral phases are oxides and oxyhydroxides of iron, manganese, and more exceptionally of aluminum. Other mineral phases that may be present are halite and phyllosilicates, which are not very abundant, as well as other silicates derived from the erosion of volcanic rocks in the area (feldspars, clinopyroxenes, etc.).

Geochemical analyses indicate that calcite contains magnesium (less than 4 mol%, exceptionally up to 6 mol%), appreciable amounts of manganese (decreasing proportion in a proximal-distal direction), and sometimes iron. The aragonite contains less cations than calcite, usually strontium, and less commonly barium. Other minor but commonly occurring elements are sodium, chlorine, sulfur, aluminum and silicon.

The values of  $\delta^{18}\text{O}$  vary between -2.08 and -11.55 ‰ (V-PDB), and are compatible with a meteoric origin of the water. Values of  $\delta^{13}\text{C}$  ranging from +3.60 to +14.32 ‰ (V-PDB) have typically been related to  $\text{CO}_2$  from an endogenous source. These values are similar to those described in other travertines of different geological and climatic settings.

The values of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtained for the samples of Azuaje are in the range of 0.703361 to 0.703765, being very close to those of the volcanic rocks of Gran Canaria. This suggests that strontium, and consequently calcium, are sourced from volcanic rocks.

U/Th dating provided dates ranging from 3.7 to 2.8 ka, framed in the Holocene, in an arid climate similar to the present one.

Calculations of temperatures, isotope fractionations and original isotopic values of water and  $\text{CO}_2$  have been performed using isotopic fractionation equations as a function of temperature. The results yield isotopic signals of  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  and  $\delta^{18}\text{O}_w$  similar to those described in the present groundwater of the island. Temperatures were generally above 20 °C, exceptionally reaching 40 °C or higher in some proximal areas of the system.

Facies, crystalline morphologies, mineralogical and geochemical compositions, as well as isotopic signals of carbon, oxygen and strontium suggest that these deposits were formed with a higher piezometric level than the present one, from waters with temperatures higher than 20-25 °C, pH lower than 7, high dissolved  $\text{CO}_2$  contents of



endogenous origin, supersaturated in  $\text{CaCO}_3$  and with important contents of Mg, Mn, Fe, Na, Cl and Si. Precipitation occurred under conditions of strong chemical disequilibrium, which decreased in the proximal-distal direction, guided mainly by mechanical degassing of  $\text{CO}_2$ . These waters emerged in the area through a fracture that follows the layout of the ravine and affects the oldest materials of the island. Although a higher aquifer level than current conditions could be due to a shorter wet period, the presence of these deposits could be related to the evolution of the insular aquifer from climate change to conditions of greater aridity of the Middle Holocene.

## Resumen

La presente Tesis Doctoral ha tenido como objetivo la caracterización petrológica y geoquímica de los depósitos carbonáticos de manantial y fluviales (travertinos y tobas) del Barranco de Azuaje, en la isla de Gran Canaria. A partir de dicha caracterización se discuten las implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas de la presencia de estos carbonatos en este contexto.

Para ello se han llevado a cabo distintas campañas de campo en las que se han tomado muestras, se han levantado columnas estratigráficas, se han realizado esquemas y la toma de abundante material fotográfico. Las muestras han sido estudiadas mediante microscopía óptica (luz transmitida y reflejada), y microscopía electrónica (SEM). Se han realizado análisis de difracción de Rayos-X, microsonda electrónica, y catodoluminiscencia y EDS (detector de electrones retrodispersados) acoplados al SEM. También se han realizado análisis isotópicos de carbono, oxígeno y estroncio, así como dataciones mediante los métodos del U/Th y del  $^{14}\text{C}$ .

El Barranco de Azuaje, donde se encuentran estos depósitos, está situado al N de la isla, encajado sobre rocas volcánicas principalmente pliocenas a pleistocenas, llegando a aflorar en algunos puntos un sustrato fonolítico Mioceno. Es uno de los barrancos más largos de la isla, y uno de los más profundamente incididos de la parte norte de Gran Canaria, con una historia de incisión que se remonta a unos 2.29 Ma.

Los depósitos carbonáticos se encuentran en un tramo de unos 3 km del barranco. En la parte más alta de este tramo aparecen depósitos colgados (depósitos proximales), adosados a las paredes del barranco, y depósitos en posición fluvial (depósitos medios), ambos con texturas predominantemente travertínicas. En la parte más baja de este tramo de barranco, los depósitos aparecen exclusivamente en posición fluvial (depósitos distales), y presentan texturas tobáceas.

Las facies de los depósitos proximales y medios más comunes son las desarrolladas sobre sustratos fijos (autóctonas), como los *boundstones* de estromatolitos, briofitas, algas, dendritas, y menos frecuentemente de tallos con cubiertas (principalmente colgantes); las facies cristalinas primarias forman costras de cristales en empalizada, en abanico o en botrioides, o bien como envueltas concéntricas en espeleotemas. Las texturas formadas por partículas sueltas (alóctonas *s.l.*) más comunes son los *packstones-grainstones* a *rudstones* de oncoides, plaquetas, burbujas con cubiertas, los *wackestones-packstones* de fitoclastos, y en ocasiones *packstones-grainstones* intraclásticos.

En los depósitos distales, las facies más comunes son los *boundstones* de estromatolitos, briofitas, tallos con cubiertas y algas, los *rudstones* de oncoides, y de intraclastos (principalmente tallos con cubiertas rotos). Estos depósitos presentan mayor porosidad y un elevado contenido en moldes e improntas vegetales, que los depósitos proximales y medios.

La mineralogía es fundamentalmente carbonática. Los depósitos proximales y medios son aragoníticos, calcíticos o mezclas de ambos en distintas proporciones. En los depósitos distales la mineralogía es exclusivamente calcítica. Otras fases minerales identificadas son los óxidos y oxihidróxidos de hierro, de manganeso, y más excepcionalmente de aluminio. La halita y los filosilicatos, en general son poco abundantes, al igual que otros silicatos derivados de la erosión de las rocas volcánicas de la zona (feldespatos, clinopiroxenos, etc.).

Los análisis geoquímicos indican que la calcita contiene siempre magnesio (menos del 4% mol, excepcionalmente hasta 6% mol), cantidades apreciables de manganeso (disminuyendo de proporción en sentido proximal-distal), y a veces de hierro. El aragonito contiene menos cationes distintos al calcio que la calcita, siendo frecuente la entrada de estroncio, y menos comúnmente de bario. Otros elementos minoritarios, pero que aparecen muy frecuentemente son el sodio, cloro, azufre, aluminio y silicio.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de entre -2.08 y -11.55 ‰ (V-PDB), son compatibles con un origen meteórico del agua. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de +3.60 a +14.32 ‰ (V-PDB) han sido típicamente relacionados con  $\text{CO}_2$  de un origen endógeno. Dichos valores son similares a los descritos en otros travertinos de distintos contextos geológicos y climáticos.

Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidos para las muestras de Azuaje se encuentran en el rango de entre 0.703361 y 0.703765, siendo muy próximos a los de las rocas volcánicas de Gran Canaria. Esto sugiere que el origen del estroncio, y en consecuencia el del calcio, es la meteorización de rocas volcánicas.

Las dataciones mediante el método del U/Th arrojan edades en el rango de 3.7 a 2.8 ka, enmarcándose en el Holoceno, en una situación climática de aridez semejante a la actual.

Se han realizado cálculos de temperaturas, fraccionamientos isotópicos y valores isotópicos originales del agua y el  $\text{CO}_2$ , mediante el uso de ecuaciones de fraccionamiento isotópico en función de la temperatura. Los resultados arrojan señales isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  y  $\delta^{18}\text{O}_w$  similares a las descritas en las aguas subterráneas actuales de la isla. Las temperaturas fueron en general superiores a los 20 °C, llegando excepcionalmente a 40 °C o más en algunas zonas proximales del depósito.

Las facies, las morfologías cristalinas, las composiciones mineralógicas y geoquímicas, así como las señales isotópicas de carbono, oxígeno y estroncio sugieren que estos depósitos se formaron con un nivel piezométrico más alto que el actual, a partir de aguas con temperaturas superiores a 20-25 °C, pH inferiores a 7, altos contenidos de CO<sub>2</sub> disuelto de origen endógeno, sobresaturadas en CaCO<sub>3</sub> y con contenidos importantes de Mg, Mn, Fe, Na, Cl y Si. La precipitación se produjo bajo condiciones de fuerte desequilibrio químico, que disminuía en sentido proximal-distal, guiado principalmente por desgasificación mecánica de CO<sub>2</sub>. Dichas aguas emergían en la zona a través de una fractura que sigue la traza del barranco y que afecta a los materiales más antiguos de la isla. Si bien el nivel piezométrico del acuífero más alto que el actual se podría deber a un corto período más húmedo, la presencia de estos depósitos podría estar en relación con la evolución del acuífero insular desde el cambio climático a condiciones de mayor aridez del Holoceno Medio.



# 1. Introducción, objetivos y antecedentes

## 1.1. Travertinos y tobas: características, definiciones, polémicas, e interés de su estudio

Los travertinos y las tobas son depósitos formados principalmente por precipitación de carbonato cálcico, en contexto continental (no marino), en relación con manantiales (subaéreos y subacuáticos) y sistemas fluviales.

Las principales características de los travertinos son su baja porosidad, el frecuente gran tamaño de sus cristales, y su aparentemente bajo contenido en microorganismos y otros restos fósiles. Sus facies, aunque muy variables y no exclusivas de este tipo de depósitos, son fácilmente reconocibles. Facies como las de dendritas y plaquetas entre otras, son típicas de estos depósitos (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

El nombre *travertino* parece provenir del vocablo latino *lapis tiburtinus* (piedra de Tibur, actual Tívoli). Esta piedra, formada en los manantiales de agua de áreas volcánicas, era explotada en canteras y usada por los romanos como piedra ornamental y de construcción en muchas de sus obras, como por ejemplo el Coliseo, el Teatro de Pompeya, así como en numerosos arcos del Foro Romano (Pentecost, 2005). Los romanos fueron los primeros en darle nombre pero no en usarlo en construcción. Tanto etruscos como griegos utilizaron también travertinos como elemento constructivo u ornamental (Pentecost, 2005; Pedley, 2009).

Los travertinos pueden formarse en contextos geodinámicos muy diferentes: tanto en áreas con regímenes extensionales (*Rift Valley*, África), como compresivos (Apeninos, Andes). Pueden estar asociados a actividad volcánica/magmática (P.N. Yellowstone, EEUU), aunque no siempre es así. Los sustratos a través de los que se mueve el agua hacia la superficie y sobre los que se forman los travertinos son también muy variados, siendo los más comunes los compuestos por rocas carbonáticas y volcánicas (Yellowstone, Apeninos) (Hancock et al., 1999; Pentecost, 2005).

Las aguas en las que se forman los travertinos presentan temperaturas muy variadas. Se han medido altas temperaturas, superiores a 95 °C en manantiales del Lago Bogoria (Kenia) (Jones y Renaut, 1996), o de aproximadamente 72 °C, en Mammoth Hot Springs (P.N. Yellowstone, EEUU) (Fouke et al., 2000). También se forman travertinos en manantiales de temperaturas muy inferiores, como por ejemplo los aproximadamente 35 °C de Pammukkale (Turquía) (Kele et al., 2011) o los 23 °C de Tívoli (Italia) (Minissale

et al., 2002). El pH suele estar comprendido entre 6 y 7.5, aunque hay excepciones como la del agua de manantiales del Lago Bogoria (Kenia), que puede alcanzar un pH igual e incluso superior a 9 (Jones y Renaut, 1996). En general, los travertinos suelen tener señales isotópicas de carbono positivas reflejando un aporte de CO<sub>2</sub> relativamente pesado, que en general se considera como de origen profundo sin posibilidad de mayor precisión (Minissale et al., 2002; Pentecost, 2005; Gradziński et al., 2014). La mineralogía dominante de los travertinos es calcítica aunque también es frecuente que sea aragonítico-calcítica. En este último caso lo habitual es que el aragonito se forme en la zona cercana al manantial (proximal) mientras que la calcita domina en las zonas más alejadas con respecto al manantial (distal) (Fouke et al., 2000; Jones y Renaut, 1996). Es común la relación entre este tipo de depósitos y la existencia de zonas de fractura (incluyendo zonas activas) que permiten la salida de agua a la superficie desde zonas relativamente profundas (Hancock et al., 1999).

A diferencia de los travertinos, las tobas se caracterizan por su alta porosidad, pequeño tamaño cristalino y la evidente presencia de microorganismos, así como restos y moldes de restos vegetales. Son típicas de las tobas las facies de elementos vegetales encostrados por carbonato cálcico, tanto *in situ* (*coated stems*) como acumulados (fitoclastos), oncoides y estromatolitos entre otras (Arenas-Abad et al., 2010).

La palabra *toba* (así como sus equivalentes en inglés) deriva de la palabra griega *tophus*, que se refiere a un material poroso y, en general, poco consolidado (Pentecost, 2005; Pedley, 2009). En español la palabra toba se emplea en geología para nombrar los depósitos carbonáticos previamente descritos (*tufa* en inglés), pero también para un material de origen volcánico formado por cenizas y otras partículas de tamaño muy fino (*tuff* en inglés).

Se considera que las aguas que forman depósitos de toba suelen tener temperaturas inferiores a los 20 °C (Jones y Renaut, 2010), a veces inferiores (o similares) a la temperatura del aire (Pentecost et al., 2003), lo cual incrementa la temperatura a la que puede precipitar toba en determinadas latitudes. Los pH son generalmente mayores de 7 y muy frecuentemente en torno al 8-8.5 (Pentecost, 2005; Arenas-Abad et al., 2010; Arenas et al., 2014). Se encuentran típicamente en zonas con sustratos carbonáticos y con acuíferos del mismo material, aunque no son exclusivos de estas áreas. En relación con rocas carbonáticas se encuentran ejemplos en España como los de los ríos Piedra, Mesa y Añamaza (Zaragoza) (Arenas et al., 2010, 2014), los ríos Tajuña (Guadalajara) y Mundo (Albacete), y las Lagunas de Ruidera (Ciudad Real) (Ordoñez et al., 1986; Pedley et al., 2003; Ordoñez et al., 2005; Ordoñez y Benavente 2014). Otros ejemplos de importancia son Plitvice (Croacia) (Emeis et al., 1987; Chafetz et al., 1994; Horvatinčić et al., 2003), o

los citados en los Alpes Orientales por Sanders et al. (2011) entre otros muchos casos.

Las aguas a partir de las cuales precipitan travertinos y tobas suelen tener presiones parciales de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ) más altas que la presión atmosférica. El rango más habitual de  $p\text{CO}_2$  de estas aguas está comprendido entre 4 y  $8 \times 10^{-4}$  atmósferas (Minissale, 2004; Dilsiz, 2006, Auqué et al., 2009, 2013; Arenas et al., 2014), siendo en todos los casos superior a la presión parcial de  $\text{CO}_2$  atmosférica, que es del orden de  $3.16 \times 10^{-4}$  atmósferas (Dilsiz, 2006). Pentecost (2005) destaca que los mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  pueden darse en las aguas que denomina *termógenas* (las que contienen  $\text{CO}_2$  disuelto de origen profundo), aunque los menores valores de éstas se solapan parcialmente con los de los contenidos en  $\text{CO}_2$  de las aguas *meteógenas* (meteógenas s.s. y *superambient-meteogene* de Pentecost (2005); el  $\text{CO}_2$  disuelto de estas aguas es de origen meteórico).

Desde el punto de vista isotópico, tanto travertinos como tobas presentan en general una señal isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  que se relaciona con la del agua a partir de la cual precipita mediante ecuaciones de fraccionamiento isotópico dependiente de la temperatura. Por tanto los valores isotópicos de oxígeno de las tobas y travertinos reflejan las señales isotópicas de las aguas meteóricas de la zona de recarga del acuífero (O'Brien et al., 2006; Osácar et al., 2013). No obstante puede ocurrir que en situaciones con relaciones agua/roca cercanas a 1, tenga lugar un fenómeno denominado cambio isotópico (*isotopic shift*), consistente en un cambio del  $\delta^{18}\text{O}$  del agua hacia valores más ligeros, debido al gran aporte de oxígeno ligero procedente de las reacciones químicas entre los componentes de la roca del acuífero y el agua (Pirajno, 2009; Ferronsky y Polyakov, 2012). Este proceso se ve además favorecido en aguas con altas temperaturas y pH ácidos (Pirajno, 2009).

El valor isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  de las tobas es en general negativo, mientras que en los travertinos es frecuentemente positivo (Jones and Renaut, 2010; Gandin y Cappezzuoli, 2014), aunque hay excepciones a esta regla (Jiménez de Cisneros et al., 2006; Anzalone et al., 2007). El carbono se disuelve en el agua bien desde una fuente de  $\text{CO}_2$  en estado gaseoso (suelo; endógeno), o bien a través de la disolución de rocas previas en el acuífero (frecuentemente calizas y dolomías). Esta disolución de carbono desde una fuente cualquiera produce un fraccionamiento de forma que el carbono inorgánico disuelto (DIC, de sus siglas en inglés *dissolved inorganic carbon*) tiene una señal diferente que la de la fuente de la que procede (Mook, 2000; Ferronsky y Polyakov, 2012). Dicho carbono inorgánico disuelto se especiará en el agua en función del pH produciendo un nuevo fraccionamiento isotópico de forma que  $\delta^{13}\text{CHCO}_3^- > \delta^{13}\text{CCO}_{2(\text{aq})}$ . Finalmente, si la precipitación de calcita se produce en equilibrio, ésta tendrá valores de  $\delta^{13}\text{C}$  que serán más pesados que los del  $\text{HCO}_3^-$  por fraccionamiento isotópico, mientras que en condiciones de desequilibrio dicho fraccionamiento tiende a ser cero y la calcita tiende

a tener valores similares a los del bicarbonato (Mickler et al., 2004). Por tanto, el valor isotópico del DIC es determinante en la señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  de las tobas y travertinos y depende, a su vez, del origen de dicho carbono.

Las fuentes de carbono más habituales son: (i) suelos, (ii) disolución de rocas previas, y (iii) endógeno. El  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  procedente del suelo suele tener señales isotópicas netamente negativas, cuyos valores dependen del tipo de metabolismo fotosintético predominante entre la población vegetal. El  $\text{CO}_2$  del suelo poblado por plantas con fotosíntesis de tipo C3 tiene  $\delta^{13}\text{C}$  de -20 a -30 ‰ VPDB, el relacionado con plantas de tipo C4 tiene una señal de  $\delta^{13}\text{C}$  de -10 a -15 ‰ VPDB, y el  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$  del suelo poblado por plantas de tipo CAM (*crassulacean acid metabolism*) es de -17 ‰ VPDB (Mook, 2000). En el caso de que la fuente de carbono sea la disolución de rocas previas, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC dependerán de la señal original de la roca y del tipo de disolución que el agua produce en ella (Mook, 2000). En cuanto al  $\text{CO}_2$  de origen endógeno, presenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  relativamente pesados, en ocasiones incluso positivos. Valores altos del  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC y de los travertinos (principalmente) precipitados a partir de tales aguas muestran valores pesados de  $\delta^{13}\text{C}$  en contextos muy diferentes: compresivos, distensivos, volcánicos, etc. Dichos valores han recibido diversas justificaciones sobre su procedencia (corteza, manto, debidos a procesos de decarbonatación metamórfica en zonas de subducción, relacionado con magmatismo), pero actualmente no se puede precisar el origen de dicho carbono profundo con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  pesados. Por último, hay que tener en cuenta que la señal de  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC puede resultar de la mezcla de carbono de dos o más fuentes distintas (por ejemplo, de suelo y de disolución de calizas marinas).

Actualmente no existe consenso entre la comunidad científica ni en la definición ni en la clasificación de este tipo de depósitos. Los criterios utilizados son muy variados, siendo los más frecuentes los criterios (i) de facies (o de campo), (ii) de temperatura del agua, y más recientemente (iii) los basados en el origen del  $\text{CO}_2$ . La simple distinción visual basada en aspectos como las facies, porosidad, contenido fósil o tamaño cristalino, es tal vez la manera más práctica e intuitiva de distinguir y clasificar estos depósitos. Ambos términos extremos, tobas y travertinos, son fácilmente diferenciables. No obstante, esta diferenciación se complica cuando se trata de los términos intermedios. Otra complicación añadida es la existencia de modificaciones diagenéticas. En función de si la diagénesis es o no considerada como un proceso formador de travertinos y tobas se podría llamar travertino a un depósito (de toba u otro cualquiera) que hubiera sufrido una fuerte cementación.

Tanto la presencia de microbios como de restos o moldes de restos de plantas han sido utilizados como criterio en la distinción entre toba y travertino. El estudio

de sistemas actuales ha demostrado que en ambos tipos de sistemas se desarrollan importantes comunidades microbianas. La supuesta ausencia de microorganismos en travertinos podría ser debida por tanto a una baja tasa de preservación en la mayoría de los casos. En cuanto a la presencia de cualquier resto o molde de planta, cabe destacar que las plantas superiores son capaces de vivir en situaciones de temperaturas del agua inferiores a 40 °C (Jones y Renaut, 2010), y que, independientemente de la temperatura, la proximidad de zonas vegetadas o su desarrollo en cotas inmediatamente superiores a las del depósito puede generar aporte de material vegetal al sistema, con o sin ayuda del viento. Por tanto, el criterio de facies, sobre todo en lo relativo a la presencia de fósiles es insuficiente. Por otro lado, a pesar de las limitaciones, este tipo de criterios permiten la denominación de estos depósitos durante el trabajo de campo.

La temperatura del agua es uno de los criterios más utilizados. Se asume usualmente que el travertino es el producto de precipitación en aguas calientes y la toba, en frías. El problema aparece al tener que definir esos dos conceptos: agua caliente y agua fría. Los criterios de temperatura utilizados se pueden subdividir en criterios de temperatura relativa y absoluta. Los criterios de temperatura relativa establecen valores relativos de temperatura del agua ( $T_w$ ), en función de la temperatura del aire ( $T_a$ ). Si la  $T_w$  es mayor que la del aire, se establece que esa agua es caliente y viceversa. El problema que plantea este tipo de definiciones es que se podría denominar de forma diferente a depósitos muy similares que se encontraran en latitudes y/o altitudes diferentes. Los criterios de temperatura absoluta establecen valores de límite absolutos entre caliente y frío. Dichos límites se han establecido unas veces de forma subjetiva (*i.e.* temperatura media del cuerpo humano; Pentecost et al., 2003), otras de forma arbitraria (20 °C; Jones y Renaut, 2010). En cualquier caso, en depósitos fósiles no existe la posibilidad de medir la temperatura del agua. El cálculo de paleotemperaturas en estos depósitos se realiza generalmente a través de las ecuaciones de fraccionamiento isotópico del oxígeno entre el mineral y el agua (O'Brien et al., 2006; Kele et al., 2008, 2011), aunque en ocasiones también el estudio de inclusiones fluidas aporta información adicional de interés (Gibert et al., 2009). Dichos cálculos son solo una aproximación, y el error puede ser suficientemente grande como para provocar imprecisión en la clasificación de sistemas que se hubieran formado cerca del límite arbitrario de 20 °C, al no existir gran diferencia entre un depósito formado, por ejemplo, a 22 °C o a 18 °C. Esto se podría deber a que estos depósitos se forman en un amplio rango de temperatura del agua, pero también a que podrían estar controlados primariamente por un factor distinto a la temperatura.

Por último, se ha propuesto una clasificación basada en el origen (y por tanto señal isotópica) de  $\delta^{13}\text{C}$  del  $\text{CO}_2$ , y que distingue entre *termógeno* cuando presenta valores

superiores a -2 ‰ VPDB (y por tanto genera carbonatos con  $\delta^{13}\text{C}$  positivos), y *meteógeno* cuando los valores son ligeros. En el primer caso el  $\text{CO}_2$  sería de origen endógeno (indiferenciado), mientras que en el segundo su origen sería meteórico (Pentecost, 2005). Los problemas en el establecimiento de límites entre los términos toba y travertino se deben en su mayor parte a la existencia de un continuo entre ambos tipos extremos de depósitos.

A pesar de lo poco satisfactorias que son las clasificaciones y las definiciones propuestas, en la presente Tesis Doctoral se utilizan los siguientes criterios y definiciones: (i) se usan criterios de campo para la denominación de travertino o toba (que posteriormente puede ser modificada si el estudio de detalle así lo sugiere, excluyendo la diagénesis como proceso formador siempre que sea posible) y se siguen las definiciones de Pedley et al. (2003), Arenas-Abad et al. (2010) y Jones y Renaut (2010); (ii) se aplican sobrenombres a la denominación anterior tras el estudio mineralógico y geoquímico, utilizando las denominaciones termógeno/meteógeno (Pentecost, 2005) y travertino templado/mesotermal/hipertermal (Jones y Renaut, 2010) como corresponda en cada caso; (iii) se utilizará la distinción geomorfológica entre las tipologías de depósitos colgado (*perched*) y de fondo de barranco o fluvial (independientemente de la denominación de toba y travertino).

La importancia de tobas y travertinos trasciende varios ámbitos: científico, económico y social. En el ámbito científico estos depósitos se consideran potenciales archivos de datos paleoclimáticos (Andrews et al., 1997; 2000; Andrews, 2006; Kele et al., 2011), son indicadores de paleoniveles freáticos, y tienen además una fuerte relación con los ciclos del  $\text{CO}_2$  (fuente/sumidero) (Prado-Pérez, 2011). Actualmente se estudian sistemas activos de este tipo para evaluar su capacidad para retirar metales pesados al quedar estos incorporados a la estructura de la calcita o el aragonito (Olson et al., 2014). Dada su relación con fallas y otras estructuras, pueden aportar información de interés en estudios de geología estructural (Hancock et al. 1999). La clara relación con procesos magmáticos y/o tectónicos otorga a tobas y travertinos un importante valor paleoambiental y paleogeográfico.

Desde el punto de vista económico los travertinos son muy utilizados y valorados no solo como piedra ornamental. La existencia de este tipo de depósitos activos o fósiles puede ser indicativa de una zona con potencial (actual o en el pasado) para geotermia, así como para la detección de escapes de  $\text{CO}_2$  en zonas de inyección para su almacenamiento (Prado Pérez et al., 2010). En los últimos tiempos estos depósitos han tomado relevancia por su potencial como almacenes de hidrocarburos y su presencia en relación con las fases iniciales de apertura del Océano Atlántico (Wright y Barnett,

2015). Las zonas activas, tanto con manantiales de agua caliente como fría, constituyen también potenciales zonas de ocio, turismo y salud, relacionado con el consumo o uso de estas aguas en balnearios y zonas recreativas o con fines terapéuticos.

## **1.2. Antecedentes**

### **1.2.1. Estudios científicos sobre tobas y travertinos: desde los pioneros a la actualidad**

Los textos clásicos no ofrecen ninguna referencia sobre la formación de tobas y travertinos, a pesar del uso que de estos hicieron civilizaciones como la etrusca o la romana (Pentecost, 2005; Ford y Pedley, 1996; Pedley, 2009). La primera referencia a un depósito de este tipo procede de China (S. VII-X d.C.). En Europa, Agricola (1546) utiliza ya el término *tofus* y proporciona una breve descripción (Pentecost, 2005).

Por otra parte sí que abundan las referencias sobre “manantiales petrificantes” y manantiales termales. Los primeros, conocidos por su capacidad de petrificar objetos, son referidos por Estrabo (S. I d.C.) en Hiérapolis (Turquía), encontrándose referencias posteriores en China, y siendo objeto de curiosidad y estudio por parte de los alquimistas en Europa. Los manantiales de agua caliente han sido conocidos y utilizados a lo largo de toda la Historia por sus supuestas propiedades curativas o medicinales, e incluso en la Biblia hay referencia a la visita de Herodes El Grande a los manantiales termales jordanos de Zerka Ma’in (Pentecost, 2005).

Teniendo en cuenta que el estudio de travertinos y tobas involucra temas como la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , el papel de los microorganismos y plantas superiores, o la degasificación de  $\text{CO}_2$  entre otros, han sido necesarios conocimientos derivados de otras ciencias, como la química o la botánica, para empezar a comprender estos depósitos. Avances como el descubrimiento de la fotosíntesis por Priestley en 1776 y su posterior formulación química por Ingen-Housz en 1796, después de que Lavoisier determinara las proporciones de carbono y oxígeno en el  $\text{CO}_2$  (1780-90), junto con las observaciones de Cuvier de que el carbonato cálcico puede ser disuelto y reprecipitado en forma cristalina, inician el conocimiento moderno sobre los travertinos y tobas, como recoge Pentecost (2005). Este mismo autor relata que Raspail en 1833, y posteriormente Cohn en 1862, establecen que la retirada de  $\text{CO}_2$  por parte de las plantas puede provocar la precipitación de carbonato cálcico, hecho que es confirmado finalmente en el laboratorio por Hassack en 1888. El mismo Cohn indica que la pérdida de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera podría generar parte del travertino (Pentecost, 2005).



Entre los pioneros en la descripción científica de estos depósitos carbonáticos habría que destacar, entre otros a: (i) von Buch, quien en 1809 describió los depósitos de Tívoli (Italia); (ii) Lyell y su descripción de tobas británicas de 1829; (iii) el antes mencionado Cohn, y sus trabajos en los travertinos de Carlsbad (1862) e Italia (1864); (iv) Weed, en 1889, fue el primero en describir los depósitos tanto silíceos como carbonáticos del Parque Nacional de Yellowstone (EEUU), junto a (v) Emig (1917) y su ya clásico trabajo sobre los travertinos de las Arbuckle Mountains.

Los avances en cuanto al conocimiento químico y la precisión y refinamiento de los métodos de medida durante todo el S. XX, especialmente tras la Segunda Guerra Mundial y hasta nuestros días, han dado lugar a un gran nivel de conocimiento y una fuerte especialización. El desarrollo de las técnicas isotópicas tanto para isótopos estables como radiogénicos ha posibilitado el desarrollo de la investigación paleoclimática, o la datación absoluta entre otros avances (Mook, 2000; Hoefs, 2008; Ferronsky y Polyakov, 2012). La microscopía electrónica, junto con otras técnicas similares, han permitido observaciones detalladas y los análisis químicos son cada vez más precisos y de mayor detalle. Todos estos avances han sido obviamente posibles gracias al fuerte desarrollo de la informática.

Los travertinos y las tobas son actualmente objeto de análisis no solo de geólogos de distintas especialidades, sino también de microbiólogos, químicos y distintos especialistas en otros campos de la ciencia. Técnicas como el análisis de ADN de comunidades microbianas para la identificación de especies, o los *clumped isotopes* aún en calibración para carbonatos continentales en el momento de escribir esta Tesis Doctoral, prometen aportar un conocimiento mucho más profundo sobre las fuertes interrelaciones entre los microbios y la química del agua, así como sobre los procesos de detalle que gobiernan la formación de estos depósitos.

### 1.2.2. Travertinos y tobas en Canarias

Las referencias sobre travertinos y tobas en las Islas Canarias son muy escasas. Se podría pensar que tal falta de bibliografía se debe a que estos depósitos son muy escasos en estas islas. No obstante la evidencia indica lo contrario. En su obra *Noticias de la Historia General de las Islas Canarias* (Tomo 1), Viera y Clavijo (1772) menciona unas excavaciones, de las que él fue testigo, en las Caleras de la Rambla (Tenerife) donde observa impresiones de numerosas y variadas hojas de árboles en la cal. Este comentario evidencia dos cuestiones interesantes: la primera es que no solo se utilizaban las calcretas para la obtención de cal en las Islas Canarias, sino que también se aprovechaban



depósitos tobáceos, y la segunda es que hay o podría haber habido un mayor número de depósitos de este tipo de lo que *a priori* pudiera parecer. El mismo Viera y Clavijo (1799) en su obra *Diccionario de la Historia Natural de las Islas Canarias* incorpora diversos términos referidos al carbonato cálcico tanto en cuevas como en barrancos, sobre todo de Tenerife y Gran Canaria (citando algunos lugares, como el Barranco de Guadalupe, nombre que también ha recibido el Barranco de Azuaje). Términos como petrificaciones, espato, incrustaciones u hojas petrificadas, y sus respectivas acepciones proporcionadas por este autor vienen a confirmar que la existencia de estos depósitos en Canarias no es un hecho excepcional.

La primera referencia a la presencia de travertinos en Gran Canaria aparece en la cartografía geológica del Plan MAGNA, donde simplemente son mencionados en la memoria (Balcells et al., 1992). La primera descripción de un depósito de este tipo, incluyendo facies, identificación de especies vegetales, mineralogía e isótopos estables proviene precisamente del Barranco de Azuaje en Gran Canaria (Mangas et al., 2004). Posteriormente, Demeny et al. (2010) estudian las costras cristalinas actuales precipitadas en galerías de abastecimiento de agua en la isla de Tenerife.

Desde el año 2011, hasta el momento de escribir la presente Tesis Doctoral, el grupo de investigación en el que me integro ha publicado varios trabajos sobre depósitos de toba y travertino en la isla de Gran Canaria: los travertinos del Barranco de Azuaje (Rodríguez-Berriguete et al., 2012a, 2012b), la toba de El Calabozo (Alonso-Zarza et al., 2012), el travertino de Los Berrazales (Camuera et al., 2014) y la toba del Barranco de Temisas (Estrelha de Pinho et al., 2015).

En la presente Tesis Doctoral se expone el caso de una serie de depósitos de travertino y toba en el Barranco de Azuaje (Gran Canaria). Dichos depósitos son fósiles, aunque la actividad hidrotermal se ha prolongado de forma residual en la zona hasta tiempos recientes. En concreto, en este Barranco hubo un balneario a finales del S. XIX y principios del XX, que utilizaba las aguas de la zona con fines terapéuticos.

### **1.3. Objetivos**

Los principales objetivos de la presente Tesis Doctoral son:

1. Caracterizar el contexto geológico, geomorfológico y estructural sobre el que se desarrollaron los depósitos de travertino y toba estudiados.
2. Caracterizar dichos depósitos desde el punto de vista petrológico (sedimentología

y diagénesis), mineralógico y geoquímico (elemental e isotópica).

3. Determinar las condiciones físico-químicas de las aguas en las que se formaron estos depósitos, principalmente temperatura, saturación en  $\text{CaCO}_3$  y pH, entre otros.

4. Analizar el posible origen del  $\text{CO}_2$  mediante el cálculo del fraccionamiento isotópico de carbono.

5. Determinar el posible origen del Ca dada la afinidad del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos estudiados con las rocas volcánicas de la isla, o bien con otras rocas incluyendo aquellas ajenas a la propia isla.

6. Establecer el rango temporal más probable de desarrollo de los travertinos y tobas mediante dataciones por radiocarbono y U/Th.

7. Determinar las condiciones de funcionamiento del sistema (procesos sedimentarios y físico-químicos), así como las posibles implicaciones climáticas y su posible relación con el vulcanismo reciente de Gran Canaria.

## 2. Metodología general

### 2.1. Introducción

La metodología empleada con el fin de cumplir los objetivos definidos en el último apartado del capítulo anterior ha consistido en la realización de un trabajo bibliográfico, de campo, de gabinete, de laboratorio (preparación de muestras y análisis), el tratamiento de datos y la realización de cálculos geoquímicos e isotópicos, así como la redacción de la presente memoria.

### 2.2. Trabajo bibliográfico

El trabajo bibliográfico ha consistido en la recopilación y estudio de la información relativa a diferentes temáticas. En primer lugar se ha realizado una búsqueda bibliográfica en relación al contexto geológico, evolución volcánica y geomorfológica de la isla de Gran Canaria. Así mismo se ha analizado información bibliográfica relativa a la hidrogeología e hidrogeoquímica insular. Toda esta información ha sido complementada con una recopilación de datos históricos del área de estudio, y con datos sobre las condiciones de manantiales en el pasado reciente. En cuanto al contexto regional de Gran Canaria, se ha recopilado bibliografía sobre emisiones de gases en el archipiélago, sobre clima actual y del pasado reciente (Pleistoceno-Holoceno) del NO del continente africano.

Se ha recopilado información sobre diferentes aspectos relacionados con travertinos y tobas: contextos geológicos, geomorfológicos, estructurales y climáticos de este tipo de depósitos, así como sus morfologías, facies, mineralogía, geoquímica elemental e isotópica, su contenido en microorganismos y el papel de estos, entre otros.

Se ha consultado y analizado bibliografía relativa al fraccionamiento isotópico, desde el punto de vista experimental tanto en laboratorio como en la naturaleza, y sobre la química y comportamiento isotópico en disoluciones bicarbonatadas, tanto del sistema de carbono inorgánico disuelto y agua, como en relación con los diferentes metales en disolución.

### **2.3. Trabajo de campo**

Se han llevado a cabo 5 campañas de trabajo de campo en la isla, en las cuales se ha trabajado principalmente en el Barranco de Azuaje. En dicho barranco se han efectuado muestreos de los depósitos carbonáticos, se han dibujado esquemas y columnas estratigráficas donde ha sido posible, y se ha tomado abundante material fotográfico.

Durante la realización de la presente Tesis Doctoral, el doctorando ha tenido la oportunidad de visitar, junto con expertos internacionales en la materia, tanto sistemas activos como depósitos fósiles en lugares como Turquía, Eslovaquia y Eslovenia, así como en distintos lugares de España, como son las provincias de Zaragoza, Teruel y Guadalajara entre otras, lo que le ha permitido aumentar la experiencia de observación en campo de este tipo de depósitos.

### **2.4. Trabajo de gabinete**

Se han realizado cortes topográficos transversales y paralelos al barranco. Para ello se ha utilizado el modelo digital del terreno a 5 m (mdt+5) (PNOA cedido por © Instituto Geográfico Nacional) y el software Global Mapper 9 (Blue Marble Geographics). Esta información ha permitido realizar medidas de pendientes y la observación de la morfología del Barranco y áreas circundantes. Se han añadido las litologías que aparecen en la Hoja de Arucas (1101-III) a escala 1:25000 del Mapa Geológico Nacional (MAGNA), al modelo digital del terreno, obteniéndose un mapa geológico con la información topográfica necesaria para la realización de cortes geológicos. Con toda esta información se ha realizado una interpretación del contexto geológico del área de estudio.

### **2.5. Análisis petrológico**

Se han preparado 114 láminas delgadas a partir de las muestras de roca obtenidas en el campo. Dichas láminas han sido analizadas mediante un microscopio óptico de transmisión Olympus BX51 con cámara Olympus U-TVO.5XC-3 acoplada, para la toma de fotografías. Puntualmente se han realizado observaciones adicionales dobles, con luz transmitida y reflejada, en el Instituto de Paleontología Ivan Rakovec (Liubliana, Eslovenia) utilizando un microscopio Olympus BX-51TRFX con cámara Olympus SC-50 acoplada que permite alternar entre los dos modos.

Se han realizado observaciones mediante microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) sobre fragmentos de muestra en fractura fresca metalizadas con

oro y alto vacío utilizando los microscopios JEOL JSM820 (CAI Técnicas Geológicas UCM), JEOL JSM 6400 (Centro Nacional de Microscopía Electrónica, UCM) y FEI INSPECT (Servicio de Técnicas No Destructivas, MNCN-CSIC), o en situación de bajo vacío y sin metalización, también mediante este último microscopio. Se han realizado además observaciones con un sistema de catodoluminiscencia (CL) (GATAN Mono CL3) acoplado al SEM utilizando láminas delgadas en el Museo de Ciencias Naturales de Madrid (MNCN-CSIC), obteniéndose imágenes pancromáticas de muestras seleccionadas.

## **2.6. Análisis geoquímicos**

Se han llevado a cabo análisis químicos cuantitativos sobre lámina delgada utilizando microsonda electrónica (JEOL Superprobe JXA-8900 M; CNME-UCM). Adicionalmente se han realizado mapas de elementos (Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Ba, Na, Sr, Si) sobre componentes seleccionados. Otros análisis que se han llevado a cabo, de carácter semicuantitativo o cualitativo, son los análisis de electrones retrodispersados o EDS (elementos mayoritarios) y los análisis de catodoluminiscencia (presencia de  $\text{Mn}^{+2}$  o tierras raras con valencia +3 o REE<sup>+3</sup>), ambos acoplados al SEM.

## **2.7. Análisis mineralógico e isotópico**

Para realizar tanto los análisis mineralógicos como los isotópicos, se han tomado fragmentos de roca que fueron posteriormente molidos en el Taller de Preparación de Muestras del Departamento de Petrología y Geoquímica (Fac. CC Geológicas-UCM), o se ha obtenido muestra utilizando un torno de dentista en puntos o áreas seleccionadas.

Las 112 muestras en polvo obtenidas fueron analizadas mediante un difractómetro de Rayos-X Philips PW-1710 (operando a 40 kV y 30 mA, bajo radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ ) en el Laboratorio de Microscopía y Mineralogía (Instituto de Geociencias, UCM-CSIC). Los diagramas de difracción de Rayos-X o difractogramas obtenidos fueron interpretados utilizando el software EVA (Bruker), obteniéndose así la mineralogía de las muestras.

Se realizaron 83 análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno en los Serveis Científicotècnics de la U. de Barcelona. En dichos laboratorios se emplea una metodología estándar para el análisis isotópico y los resultados son dados en tanto por mil y referidos al estándar Viena-PDB para ambos isótopos.

Se realizaron 15 análisis para la determinación de la relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en el

CAI de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad Complutense. Para ello se disolvieron las muestras en ácidos débiles en concentraciones bajas y se utilizó un espectrómetro de masas TIMS Phoenix para los análisis de Sr. Los valores están referidos al estándar NBS-987.

## **2.8. Dataciones**

Se han llevado a cabo dataciones mediante dos sistemas isotópicos, radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) y U/Th. Las dataciones con radiocarbono se realizaron sobre dos muestras mediante el método AMS (*accelerator mass spectrometer*) por la compañía BETA Analytics. Dicho método consiste en que tras un tratamiento químico, se separa mediante el acelerador de masas y varios filtros iónicos el carbono de los demás elementos. El carbono es acelerado y recogido para su conteo átomo por átomo en función de su masa. Se obtiene así el valor de  $^{14}\text{C}$ , pero también la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Posteriormente estos valores son corregidos y calibrados mediante el uso de tablas de calibración temporal basadas, entre otros métodos, en edades derivadas de dendrocronología.

Por otra parte se han realizado 8 dataciones mediante el sistema isotópico U/Th mediante un espectrómetro Alpha ORTEC OCTETE PLUS en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera (CSIC). El método consiste en obtener las relaciones entre isótopo padre e hijo, teóricamente debidas a la descomposición o decaimiento radiogénico del isótopo padre y la creación de isótopo hijo en un sistema cerrado, y su posterior corrección y calibración.

## **2.9. Tratamiento de datos y cálculos geoquímicos**

Se han realizado diversos tratamientos de los datos de geoquímica elemental e isotópica para su correcta utilización en cálculos y obtención de relaciones de relevancia.

Los datos obtenidos mediante microsonda electrónica, expresados en porcentaje en peso de óxidos de los distintos elementos han sido primero convertidos a porcentaje en moles de óxidos y posteriormente a porcentaje en moles de carbonatos (excepto en el caso del Al y del Si, expresados respectivamente en porcentaje en moles de  $\text{AlOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ ). Tanto Fe como Mn han sido considerados en su estado reducido, valencia +2, en base a que los análisis han sido realizados sobre los carbonatos, así como otras consideraciones cuya justificación se desarrolla en el Capítulo 5. Las sumas totales de los porcentajes en peso y en mol de óxidos de cada análisis suman alrededor de 50 %. Esto es debido a

que la estequiometría de los carbonatos de metales divalentes presenta relaciones 1:1 entre metal y grupo carbonato (la relación sería 2:1 en el caso de metales monovalentes como el Na). El C, así como el O y los grupos OH, entre otros, no son medidos por la microsonda debido a que ésta está calibrada para analizar elementos de mayor masa. Para recalcular los valores a porcentaje en mol de los carbonatos se han añadido las cantidades necesarias de CO<sub>2</sub> en porcentaje en mol a cada óxido (exceptuando SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La sílice se mantiene en su valor previamente recalculado a porcentaje en mol. La alúmina se ha recalculado de forma que se pasa de Al<sub>2</sub> a 2Al y se añaden las cantidades necesarias de O y OH para formar AlOOH. De esta forma el total de cada análisis debe sumar aproximadamente 100 %. Una vez se ha efectuado este cálculo se procede a la exclusión de datos siguiendo los siguientes criterios:

1. Datos muy alejados del 100 % mol sin cantidades significativas de SiO<sub>2</sub> ni AlOOH. Estos datos corresponderían con análisis fallidos o erróneos.
2. Datos muy alejados del 100 % mol con cantidades significativas de SiO<sub>2</sub> y/o AlOOH. Estos datos corresponderían a mineralogías no carbonáticas tales como filosilicatos, silicatos alterados u óxidos-oxihidróxidos.

Los datos correspondientes a aproximadamente el 100 % mol de carbonato son utilizados para obtener la composición de calcita y aragonito. Los porcentajes en mol de carbonato de cada metal son utilizados para obtener relaciones, variaciones e índices de relevancia geoquímica. Los datos geoquímicos se han representado enfrentando los porcentajes en mol de carbonato de unos metales frente a otros (relación entre elementos).

Así se obtienen las posibles relaciones que pueden existir entre los distintos elementos analizados y que pueden ser de relevancia geoquímica y ambiental.

## **2.10. Tratamiento de datos isotópicos**

### **2.10.1. Isótopos estables de carbono y oxígeno**

Los datos de isótopos estables de carbono y oxígeno han sido comparados entre afloramientos, por tipo de depósito (proximal, medio, distal) y para la totalidad del sistema estudiado, obteniéndose el grado de correlación entre ambos isótopos estables para cada caso. De la misma forma, se ha comparado el contenido en aragonito con cada uno de los dos isótopos estables, de forma similar a la anterior (por afloramientos, por depósitos), obteniéndose también el grado de correlación existente entre el contenido

en aragonito y cada uno de los dos isótopos estables, carbono y oxígeno.

Cálculos de temperatura del agua y de fraccionamiento isotópico de  $\delta^{18}\text{O}$ : se han utilizado ecuaciones de fraccionamiento isotópico de  $\delta^{18}\text{O}$  entre agua-calcita, agua-aragonito y agua-bicarbonato, con el fin de cubrir ambas mineralogías y la posible situación de fraccionamiento por precipitación de  $\text{CaCO}_3$  bajo condiciones de desequilibrio fuerte (Capítulo 8). Para ello se han seguido tres aproximaciones:

1. Cálculo de la  $T_w$  utilizando los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$  y asumiendo  $\delta^{18}\text{O}_w$  actuales, dependientes de la altitud de recarga del acuífero insular.
2. Cálculo de  $\delta^{18}\text{O}_w$  utilizando  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$  obtenidos y  $T_w$  obtenidas a partir de la literatura.
3. Cálculo de  $\delta^{18}\text{O}_w$  utilizando  $\delta^{18}\text{O}_{\text{aragonito}}$  y asumiendo diferencias en el fraccionamiento isotópico entre ambos polimorfos.

Con esto se pretende restringir el posible rango de temperatura del agua y por tanto, el fraccionamiento isotópico, obteniéndose así los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$ , que, por comparación con los actuales, podrían aportar información climática o de otro tipo.

Cálculos de la señal original de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $\text{CO}_2$ : Se han utilizado ecuaciones de fraccionamiento isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ -calcita,  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ -aragonito y  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ -bicarbonato. Se han seguido dos aproximaciones al problema:

1. Cálculo de la señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  utilizando  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  y asumiendo temperaturas obtenidas a partir de la literatura.
2. Cálculo de  $T_w$  utilizando  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  y el rango de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  obtenidos a partir de la bibliografía de las Islas Canarias.

En estos dos últimos puntos, se han asumido las dos opciones posibles: que haya o que no haya diferencias en el fraccionamiento isotópico entre ambos polimorfos de  $\text{CaCO}_3$ .

Todos los datos han sido comparados entre sí y con los datos obtenidos a través de la bibliografía, procedentes de otras áreas en las que hay formación activa de travertinos y tobas.



### 2.10.2. Relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Las relaciones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  obtenidas a partir de los carbonatos del Barranco de Azuaje han sido comparadas con las de las rocas volcánicas de Gran Canaria y las de otras islas del archipiélago, así como con la señal de otros carbonatos (calcretas) de las islas orientales (Lanzarote y Fuerteventura).

Además se han obtenido las relaciones de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de otros depósitos carbonáticos travertínicos/tobáceos de la isla de Gran Canaria (Barranco de Temisas y Barranco de Los Berrazales), con el fin de compararlas con las del Barranco de Azuaje.

## 3. Contexto geológico, geomorfológico, estructural y climático

### 3.1. La isla de Gran Canaria

#### 3.1.1. Situación geográfica

Las Islas Canarias se encuentran situadas en el Océano Atlántico, entre los 20° 25' y los 27° 37' de latitud N, y los 13° 20' y 18° 10' de longitud O, estando su punto más próximo a unos 100 km de la costa noroccidental africana. El Archipiélago Canario comprende siete islas y varios islotes y montes submarinos, de origen volcánico. La isla de Gran Canaria se encuentra situada en el centro del archipiélago, entre las islas de Tenerife al O y Fuerteventura al E (Fig. 3.1).

#### 3.1.2. Contexto geológico

Desde el punto de vista geológico, las Islas Canarias se encuentran en el interior de la Placa Africana, que se desplaza en sentido antihorario hacia el NE, sobre una corteza oceánica de probable edad jurásica (Carracedo et al., 2008).

Se han invocado varias hipótesis para la formación de las Islas Canarias, aunque la más comúnmente aceptada es la del *punto caliente*, similar al mecanismo de formación de las Islas Hawái. No obstante esta hipótesis de formación para el archipiélago presenta varias objeciones, como que presenta historias volcánicas muy largas en comparación con las de otros archipiélagos generados por puntos calientes, y la ocurrencia de vulcanismo reciente en las islas más antiguas (Anguita y Hernán, 2000; Carracedo et al., 2008). El inicio de la actividad volcánica pudo tener lugar a finales del Cretácico o principios del Cenozoico, aunque no se conoce con exactitud. Las islas orientales, Lanzarote y Fuerteventura, presentan el vulcanismo subaéreo más antiguo (15 y 20 Ma respectivamente), mientras que el vulcanismo más moderno se da en las islas occidentales, La Palma y El Hierro (1.77 y 1.2 Ma respectivamente) (Carracedo et al., 2008).

Estas islas oceánicas presentan dos grandes fases de desarrollo: la fase de crecimiento submarino, que genera más del 80 % del volumen de los materiales y que debe producirse con altas tasas de emisión para poder superar la tasa de erosión marina y alcanzar la siguiente fase de crecimiento subaéreo (Carracedo et al., 2008; Pérez-Torrado, 2008). El crecimiento subaéreo se produce en dos etapas: la etapa juvenil o fase en escudo, y la

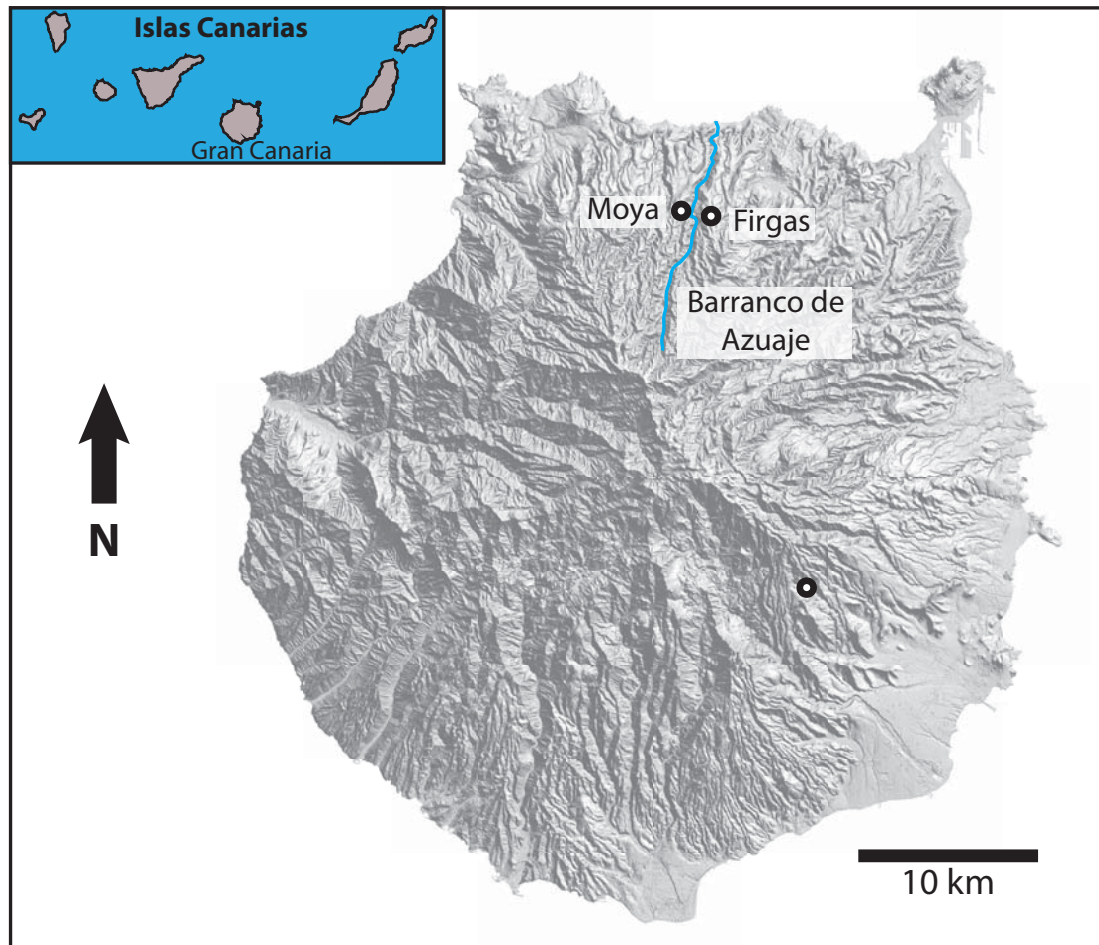


Figura 3.1. Situación del Barranco de Azuaje en la isla de Gran Canaria (Islas Canarias) (mdt+5; PNOA cedido por © Instituto Geográfico Nacional).

etapa de rejuvenecimiento en la que se produce el vulcanismo reciente. Ambas fases se encuentran separadas por un período erosivo durante el cual no se produce vulcanismo o este está muy restringido (Carracedo et al., 2008; Pérez-Torrado, 2008).

La formación de Gran Canaria se produce en dos grandes períodos constructivos marcadamente diferentes: el primero es submarino y no se dispone de muchos datos al no aflorar en superficie, mientras que el segundo período corresponde a la fase de desarrollo subaéreo (Fig. 3.2). En esta última fase se han descrito tres etapas (Pérez-Torrado, 2008): Juvenil, de Inactividad y de Rejuvenecimiento.

La Etapa Juvenil del crecimiento subaéreo de la isla de Gran Canaria (Fig. 3.2) se inicia con la formación de un edificio en escudo (14.5-14.0 Ma). Fundamentalmente se generaron basaltos alcalinos a traquibasaltos con escasas intercalaciones piroclásticas. En los estadios finales del edificio en escudo se generó una cámara magmática riolítica somera que se vació rápidamente debido a vulcanismo explosivo, lo que produjo su colapso generando una caldera (Caldera de Tejeda; 14.0 Ma). Seguidamente la actividad

post-caldera se produjo en dos fases (riolitas peralcalinas y traquitas: 14.0-13.3 Ma; traquitas-fonolitas: 13.3-8.3 Ma).

Hacia el final de este período se inicia la Etapa de Inactividad volcánica (8.3-5.3 Ma) en el que predomina la erosión tanto gravitacional como fluvial (Fig. 3.2). Es durante este período cuando se encaja por primera vez la red de drenaje radial.

Tras esta etapa erosiva empieza la Etapa de Rejuvenecimiento (Fig. 3.2), que se inicia con el volcanismo del Roque Nublo. Esta nueva actividad comenzó siendo fisural, con alineaciones de pequeños conos, primero en el S y posteriormente desplazándose la actividad fisural hacia el centro de la isla (5.5-4.6 Ma). Es en este momento cuando comienza a formarse un estratovolcán en el centro de la isla. La actividad de este

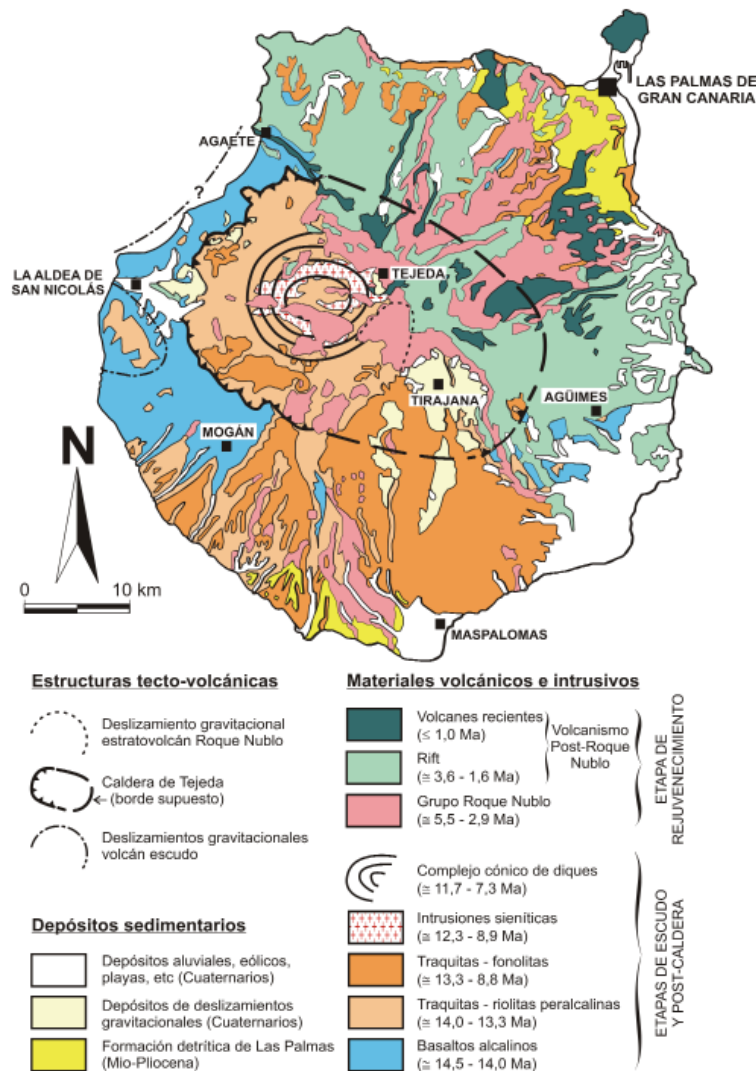


Figura 3.2. Mapa geológico simplificado de Gran Canaria (tomado de: Pérez Torrado, 2008).

estratovolcán es inicialmente estromboliana (lavas encauzadas por barrancos: 4.6-3.9 Ma) y evoluciona a vulcaniana-freatomagmática (ignimbritas: 3.9-3.0 Ma). Finalmente el flanco S del Roque Nublo, mucho más fuertemente inclinado que el flanco N, se derrumba generando una avalancha e intrusiones de domos fonolíticos en la zona central ( $\leq 3.0$  Ma). El vulcanismo del Roque Nublo produjo la colmatación parcial o casi total de los barrancos, sobre todo los del NE y SE. Hacia el final de la actividad del estratovolcán una nueva actividad de tipo fisural (vulcanismo Post-Roque Nublo; 3.0-1.5 Ma) restringida al norte de la isla generó extensas plataformas de lavas basanítico-nefelínicas a traquibasálticas, terminando de rellenar los barrancos del flanco septentrional de Gran Canaria. Mientras tanto, prosiguió la incisión de los barrancos en las áreas no afectadas por este vulcanismo plio-cuaternario.

Tras el vulcanismo Post-Roque Nublo se inicia en el norte un nuevo período erosivo durante el cual se vuelve a incidir la red radial de barrancos, y que continúa en la actualidad. El proceso de excavación de los barrancos consiste en una alternancia entre incisión vertical, de carácter fluvial en régimen torrencial, y denudación lateral favorecida por la primera y debida a fenómenos gravitacionales (Lomoschitz y Corominas, 1997; Lomoschitz et al., 2008). Dicho período erosivo ha sido localmente interrumpido por erupciones puntuales ligadas a pequeños edificios, principalmente monogenéticos. Es el conocido como vulcanismo reciente ( $< 1$  Ma) e incluye la actividad que formó La Isleta (Pleistoceno), al norte de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria, así como el vulcanismo producido durante el Holoceno, que principalmente consiste en erupciones que generan lavas que se encauzaron por el fondo de los barrancos. Este vulcanismo holoceno comprende tres períodos: 10-11 ka, 5.7-6.0 ka y 3.4-1.9 ka (Rodríguez-González et al., 2009).

La erosión, principalmente fluvial en régimen torrencial (Menéndez et al., 2008), implica la descarga de material (y por tanto de masa), que genera una respuesta isostática de levantamiento. Además, se han descrito basculamientos de la isla, debidos a la flexura litosférica inducida por la creciente carga durante el desarrollo de la vecina isla de Tenerife. Así la isla basculó primero hacia el E (3.8-2.5 Ma), induciendo mayor erosión en el flanco O de la isla, y posteriormente cambió hacia el O u OSO (2.5-2.0 Ma) a causa del incremento en la longitud de onda de la flexura litosférica inducido por la carga debida al desarrollo del Teide. Todos estos movimientos podrían haber llevado aparejado un fenómeno de *underplating* magmático bajo Gran Canaria que habría alimentado el vulcanismo Post-Roque Nublo y Reciente (Menéndez et al., 2008; Silva et al., 2008).

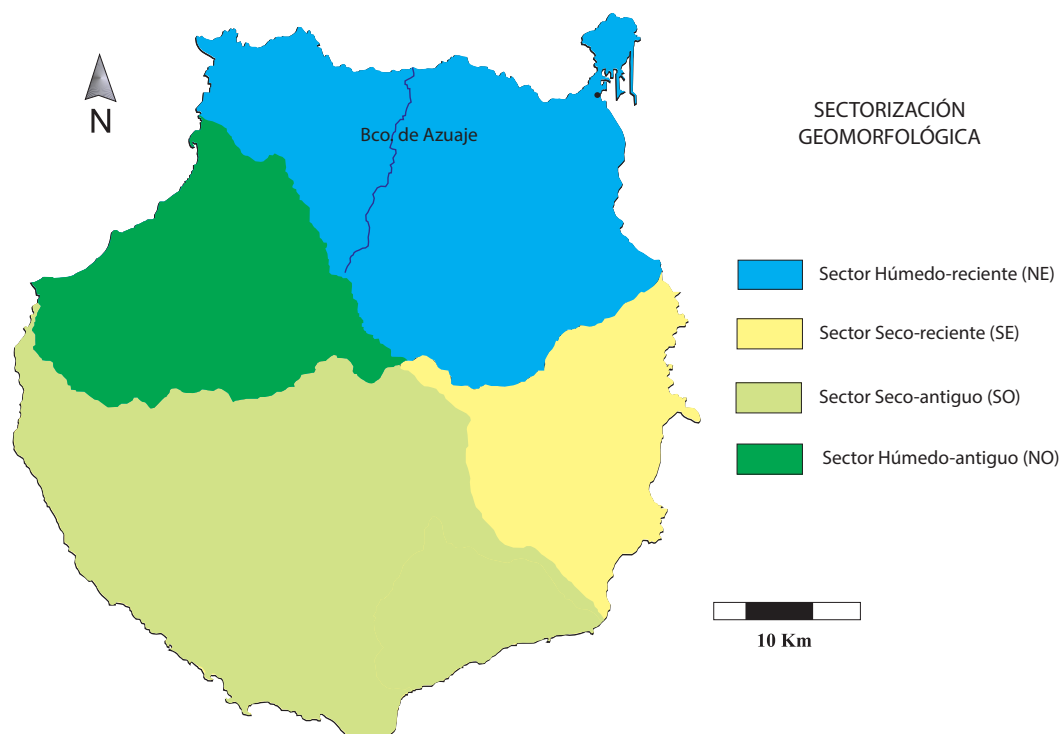


Figura 3.3. Sectorización geomorfológica de Gran Canaria (modificado de Menéndez et al., 2008).

### 3.1.3. Geomorfología

La isla de Gran Canaria presenta una morfología en planta casi circular, de unos 45 km de diámetro. Los máximos relieves se encuentran en el centro de la isla, alcanzando su máxima altitud a 1949 m sobre el nivel del mar, en el Pico de las Nieves. La isla está disectada por una densa red fluvial de barrancos con disposición radial, que drena la isla desde el centro hacia la costa.

El resultado es una isla con morfología cónica y una topografía rugosa (Menéndez et al., 2008). La isla ha sido dividida en cuatro cuadrantes con características geomorfológicas diferenciadas (Fig. 3.3) en función de su precipitación y de la edad de sus rocas (antiguas o de la Etapa Juvenil; modernas o de la Etapa de Rejuvenecimiento). Así se tiene un cuadrante NO húmedo con rocas antiguas, NE húmedo y rocas modernas, SO seco y rocas antiguas y SE seco y con rocas modernas (Menéndez et al., 2008).

### 3.1.4. Climatología y meteorología

Desde un punto de vista climático, las Islas Canarias se sitúan en la transición entre las zonas climáticas templada y tropical (García et al., 2003; Marzol y Mayer, 2012).

La climatología y meteorología del Archipiélago Canario está en relación con los tres regímenes de viento que se dan en el área: Alisios, Frentes fríos de borrascas y tiempo del sur (Font Tullot, 1959; Marzol y Mayer, 2012).

Régimen de Alisios (*Easterlies* o *Tradewinds*): Es el régimen de vientos dominante y define el clima en la región. Estos vientos se producen en el flanco oriental del Anticiclón de las Azores y llegan cargados de humedad. Son los responsables de la formación del fenómeno conocido como *mar de nubes*, o *panza de burro* (en función de la ubicación del observador), al estratificarse la masa de aire húmedo con respecto a una masa de aire superior más seca y controlada por los vientos del oeste (Font Tullot, 1959; Marzol y Mayer, 2012). Esta estratificación produce la formación de una nubosidad estratiforme muy persistente, debido a la interrupción del desarrollo vertical de la nubosidad en el contacto entre las dos masas de aire (inferior húmeda y superior seca). Esto impide que se produzca lluvia, genera una franja con elevada humedad ambiental en la vertiente N de las islas de mayor relieve y además provoca un fenómeno de inversión térmica (cambio de tendencia de disminución de temperatura a incremento de temperatura, durante unos metros en vertical). El *mar de nubes* es un fenómeno dinámico y fluctúa a lo largo del año, desde unos 600 m de altitud en verano a unos 1700 m en invierno (Marzol y Mayer, 2012). Es un fenómeno que produce regulación térmica al suavizar las temperaturas mínimas de las zonas situadas a altitudes inmediatamente inferiores. Ejerce un papel ecológico al aportar humedad en períodos de estrés hídrico (por ejemplo en verano). Por otro lado, este fenómeno disminuye las horas de sol en las vertientes septentrionales de las islas de mayor relieve (Marzol y Mayer, 2012).

Frentes fríos de borrascas (*Westerlies*): En situaciones en las que el Anticiclón de las Azores se encuentra debilitado y/o desplazado y el Frente Polar se encuentra activo, este último es capaz de enviar los conocidos como *frentes fríos de borrasca*, que son los responsables de la práctica totalidad de las precipitaciones en Canarias (Marzol y Mayer, 2012).

El régimen de precipitaciones en Canarias es muy variable a lo largo de todo el archipiélago, pudiendo ser desde inferior a los 100 mm/año a superior a los 1000 mm/año (Marzol y Mayer, 2012; Mestre y Felipe, 2012). Presenta una marcada estacionalidad, con un ritmo de precipitaciones claramente invernal (de Octubre a Marzo-Abril). La intensidad y concentración de las precipitaciones es destacable, de forma que en el 80 % de las ocasiones en las que llueve, lo hace durante dos días seguidos y la cantidad de agua caída supone el 50 % de la precipitación anual. Los meses más lluviosos son, en general, Diciembre y Enero, mientras que los más secos son Julio y Agosto. La cantidad de precipitación está controlada por la localización latitudinal de cada isla con respecto



a los frentes y por la combinación de altitud y orientación de los relieves (Font Tullot, 1959; Marzol y Mayer, 2012).

Tiempo Sur: Esta situación meteorológica se caracteriza por la entrada de masas de aire continentales que provocan vientos cálidos, secos y con abundante polvo en suspensión (Font Tullot, 1959; Marzol y Mayer, 2012). Están provocados por la *Depresión Térmica Sahariana* y dan lugar al conocido como *tiempo sur*, que puede provocar fuertes vientos o situaciones de *calima* (Font Tullot, 1959; Marzol y Mayer, 2012)

En términos generales se pueden definir tres grandes tipos de clima en las Islas Canarias: seco (árido), templado y frío, este último exclusivo de la zona de cumbre del Teide (Mestre y Felipe, 2012), por lo que no se trata a continuación.

Los climas secos o áridos se pueden dar con las precipitaciones repartidas a lo largo del año, o bien con verano seco (más del 70 % de la precipitación en invierno). Se observan dos subtipos, estepa y desierto, que pueden ser cálidos o fríos en función de que las temperaturas sean respectivamente superiores o inferiores a 18 °C. En todas las islas se observa el reemplazo en altitud de los climas desérticos a los de estepa. Los climas templados son aquellos cuya temperatura media del mes más frío se encuentra entre 0 y 18 °C. En las Islas Canarias el clima templado se da siempre con verano seco, distinguiéndose tres subtipos en función de la temperatura media del mes más cálido: (i) templado con verano seco y cálido ( $T > 22$  °C), (ii) templado con verano seco y templado (desde  $< 22$  a  $> 10$  °C) y (iii) templado con verano seco y frío ( $T < 10$  °C; muy raro en Canarias).

Las temperaturas medias anuales del aire varían desde 20-21 °C a nivel del mar, a valores de aproximadamente 12 °C en altitud (aunque excepcionalmente pueden ser menores de 10 °C, y puntualmente (Teide) inferiores a 4 °C). Las temperaturas medias mensuales varían de forma regular durante el año. Las temperaturas medias mensuales más elevadas, unos 24 °C, se producen entre Agosto y Septiembre a nivel del mar, y entre Julio y Agosto en zonas elevadas. Las temperaturas medias mensuales más bajas se dan en Enero-Febrero en todas las zonas, siendo de unos 17-18 °C a nivel del mar. Los valores medios anuales de temperatura máxima diaria son de 26-28 °C en verano y unos 20 °C en invierno, mientras que los valores medios anuales de temperatura mínima diaria son de 20-21 °C en verano y 14-15 °C en invierno, ambos en zonas costeras (Mestre y Felipe, 2012).

La precipitación media anual para la isla de Gran Canaria varía en función de las series temporales de datos de pluviómetros consideradas. En líneas generales puede decirse que está en el rango de 300 a 350 mm/año, con valores máximos históricos de 500 a



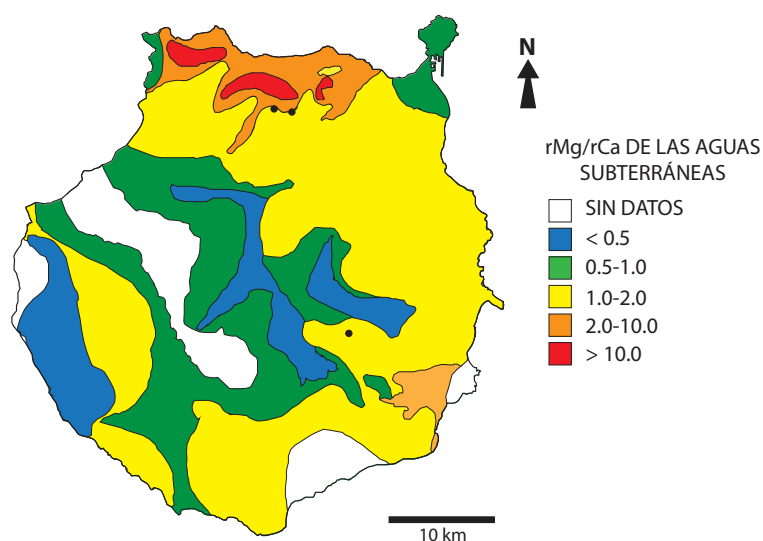


Figura 3.4. Mapa de distribución del agua subterránea de Gran Canaria en función de su relación  $rMg/rCa$  (modificado de: SPA-15, 1975).

540 mm y excepcionalmente de 818 mm, y valores mínimos de 130-140 mm (Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, 2010). La estacionalidad en la precipitación es muy acusada, de forma que se habla de un semestre húmedo (Octubre a Abril) que concentra alrededor de un 90 % del total de la precipitación anual, y un semestre seco de Mayo a Septiembre. La precipitación es generalmente de carácter torrencial, y aumenta de forma general con la altitud (SPA-15, 1975; Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, 2010; Mestre y Felipe, 2012). Las oscilaciones térmicas son poco pronunciadas entre estaciones, pero presentan grandes variaciones con la altitud (SPA-15, 1975).

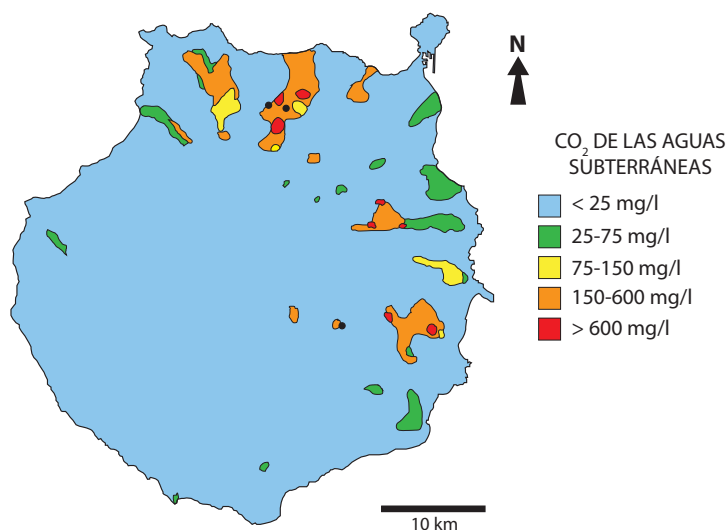


Figura 3.5. Mapa de distribución del agua subterránea de Gran Canaria en función de su contenido en  $CO_2$  (modificado de: SPA-15, 1975).

El relieve de Gran Canaria condiciona la meteorología y climatología de la isla, separando dos zonas claramente diferenciadas: el flanco norte húmedo, y el flanco sur árido. Las diferencias entre ambos flancos, sumadas a la variabilidad de precipitaciones y temperaturas con la altitud proporcionan una zonación climática con las siguientes características:

**Flanco N:** Se subdivide en tres zonas: Baja, Media y Alta. La Zona Baja (0-600 m snm) es de clima templado (18-19 °C), humedad alta (80-90 %), de baja pluviometría (200-500 mm/año), y cubierta por nubes parte del día, por tanto con menor insolación. La Zona Media (600-1500 m snm) es una zona fresca (10-15 °C), muy húmeda (85-95 %), con incremento de la precipitación de 200 a 500 mm con la altitud, y con desarrollo del mar de nubes, con la consiguiente inversión térmica a techo (SPA-15, 1975; Mestre y Felipe, 2012). El *mar de nubes* se encuentra normalmente a altitudes de 1200 a 1600 m snm, y desciende a 800-1000 m snm durante los meses de Julio y Agosto (Luque et al., 2014). La Zona Alta o de Cumbres (> 1500 m snm), presenta clima continental, con diferencias importantes entre temperaturas diurna y nocturna, humedad baja (40 %) en general y precipitaciones de 900-1100 mm/año, ocasionalmente en forma de nieve (SPA-15, 1975; Mestre y Felipe, 2012).

**Flanco S:** Se subdivide en dos zonas: Baja y Alta. La Zona Baja (0-800 m snm) presenta un clima cálido y seco, llegando a ser desértico en la franja costera, con precipitaciones de 100-300 mm/año, baja nubosidad y por tanto alta insolación. La Zona Alta (> 800 m snm) sufre grandes oscilaciones térmicas diarias y mensuales, humedad del 55 % en verano y del 80-85 % en invierno (SPA-15, 1975; Mestre y Felipe, 2012).

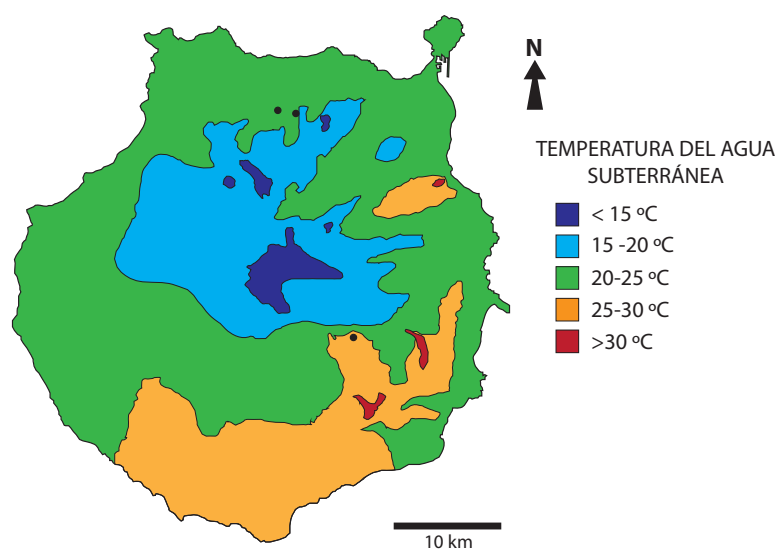


Figura 3.6. Mapa de distribución del agua subterránea de Gran Canaria en función de su temperatura (modificado de: SPA-15, 1975).

### 3.1.5. Hidrogeología

La meteorología condiciona fuertemente el comportamiento hidrológico de la isla. Como aproximación, obtenida a través de balances diarios, se estima que la lluvia diaria (100 %) es en su mayor parte evapotranspirada (65 %), el 16 % es drenado por escorrentía superficial y el restante 19 % corresponde a la infiltración (SPA-15, 1975; Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, 2010).

La evapotranspiración real media es de 240 mm/año, con valores máximos de 450 mm/año en el centro de la zona norte y de 100 mm/año en la zona sur (SPA-15, 1975).

La escorrentía superficial se encauza por la red radial de drenaje de la isla, formada por 16 cuencas principales y 12 intercuenas o cuencas de menor desarrollo. Actualmente son cursos de agua efímeros, de comportamiento frecuentemente torrencial, con eventos de alto poder erosivo y de transporte de material sólido (SPA-15, 1975; Menéndez et al., 2008; Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, 2010). No obstante, los informes históricos indican que en tiempos de la llegada de los castellanos a Gran Canaria (s. XV-XVI), aún existían cursos de agua permanentes o casi permanentes durante el año, y que se producían avenidas torrenciales que causaban daños a las infraestructuras en los barrancos (Viera y Clavijo, 1772).

El agua infiltrada mayoritariamente recarga el acuífero. Se considera que Gran Canaria tiene un único acuífero insular, complejo y heterogéneo, con flujo radial desde cumbre hacia la costa, y gradientes medios de 7-12 %, que disminuyen a 4-6 % cerca de la costa (SPA-15, 1975; Rodríguez et al., 2008). Los materiales volcánicos son permeables por fisuración y/o porosidad. Las transmisividades más bajas se encuentran en las rocas miocenas (5-20 m<sup>2</sup>/día), mientras que las más altas se observan en brechas (25-50 m<sup>2</sup>/día) y las lavas basálticas (50-200 m<sup>2</sup>/día) del vulcanismo del Roque Nublo (SPA-15, 1975; Rodríguez et al., 2008). Los tiempos de residencia del agua en el acuífero, obtenidos mediante análisis isotópico de tritio van desde 2-5 años en la zona alta de recarga a más de 20 años en la zona baja (SPA-15, 1975). El agua emerge en manantiales o nacientes a lo largo de las distintas zonas, alta, media e inferior de la isla. Actualmente muchos de ellos están secos debido a la sobreexplotación del acuífero (SPA-15, 1975; Custodio y Cabrera, 2002; Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, 2010).

Desde el punto de vista hidrogeoquímico, las aguas subterráneas de Gran Canaria han sido clasificadas como bicarbonatadas sódico-cálcicas (magnésicas) en la Zona Media, pasando a cloruradas sódicas conforme aumenta la salinidad hacia la costa (SPA-15, 1975). Actualmente estas aguas suelen presentar contenidos relativamente altos de sulfatos y nitratos, concentraciones de sílice de 20-40 mg/l (excepcionalmente de

40-112 mg/l), así como altos contenidos en calcio y magnesio. Las relaciones  $rMg/rCa$  (la  $r$  denota que ambas concentraciones están expresadas en miliequivalentes/litro) son mayores de 1 en la zona noreste, pudiendo ser incluso superiores a 10, llegando excepcionalmente a 30 (Fig. 3.4). Las aguas subterráneas de la zona noreste contienen hierro y manganeso, al igual que estroncio y litio, cuyo contenido se incrementa hacia la costa (SPA-15, 1975). Las aguas subterráneas de la mitad noreste presentan altos contenidos en  $CO_2$ , estando éste ausente de las zonas suroeste y central y en las altitudes medias. Existen seis grandes áreas con contenidos superiores a 150 mg/l y otras muchas de menor tamaño con contenidos >600 mg/l (Fig. 3.5).

La temperatura del agua subterránea se aproxima, en general, a la de la superficie, disminuyendo por tanto con el incremento de altitud (Fig. 3.6). En el Flanco N esta variación es de 1 °C/100 m, indicando que la recarga está distribuida, mientras que en el S el gradiente es de 1 °C/22 m, sugiriendo la presencia de aguas de circulación profunda (SPA-15, 1975). Además existen aguas con temperaturas anómalas, superiores a las del aire, que pueden ser superiores a 25 °C e incluso a 30 °C (Fig.3.6). El pH de las aguas subterráneas es de 6.7-7.4 en la zona NE (puntualmente, de 4.0 a 8.5), y de 7.7-8.0 (puntualmente de 7.0-9.0) en la mitad SO (SPA-15, 1975; Gonfiantini et al., 1976; Gasparini et al., 1990).

Las anomalías en  $SiO_2$  y los valores anormalmente bajos de pH coinciden frecuentemente con anomalías de  $CO_2$ . Por el contrario, las relaciones  $rMg/rCa$  no parecen relacionadas con anomalías de temperatura o  $CO_2$ , aunque sí se observa que en zonas de anomalía de temperatura o  $CO_2$  los  $rMg/rCa$  (Fig. 3.4, 3.5 y 3.6) están siempre comprendidos entre 1 y 2 (SPA-15, 1975).

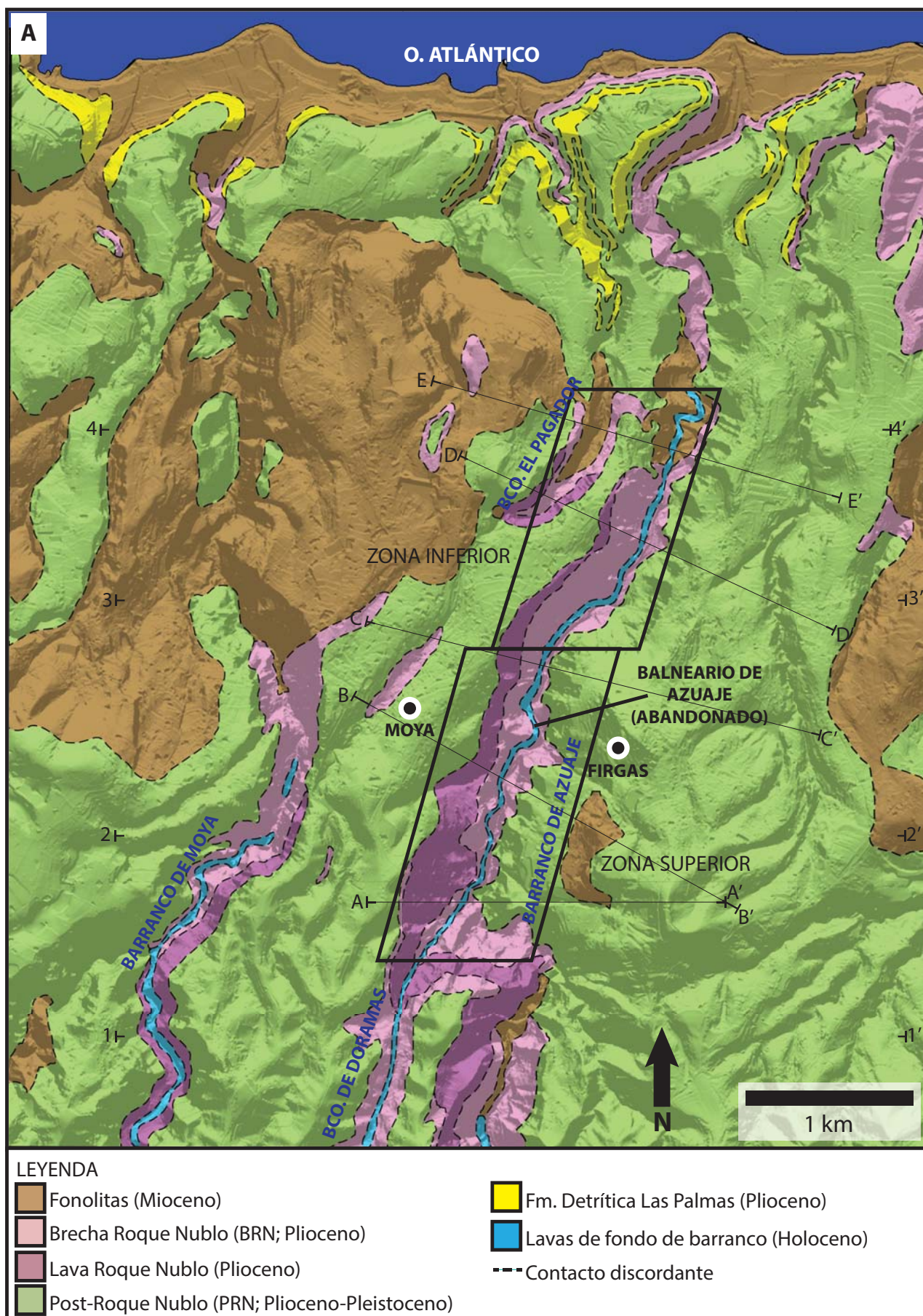
### **3.2. El Barranco de Azuaje**

#### **3.2.1. Situación, características y delimitación del área de estudio**

El Barranco de Azuaje se encuentra situado en el NE de la isla (Figs. 3.1, 3.3). Discurre desde el centro de la isla hacia la costa con dirección SO-NE, a lo largo de unos 20 km, presenta una profundidad máxima incidida de unos 300 m y una pendiente media del 8.37 % (Menéndez et al., 2008). Su cabecera se encuentra a 1645 m snm en la zona húmeda de la isla, sometida a precipitaciones superiores a los 1000 mm/año (SPA-15, 1975; Menéndez et al., 2008).

El área de estudio de la presente Tesis Doctoral se encuentra en la parte baja del curso del barranco, entre las cotas 300 y 90 m snm (cota del *thalweg*), entre las localidades





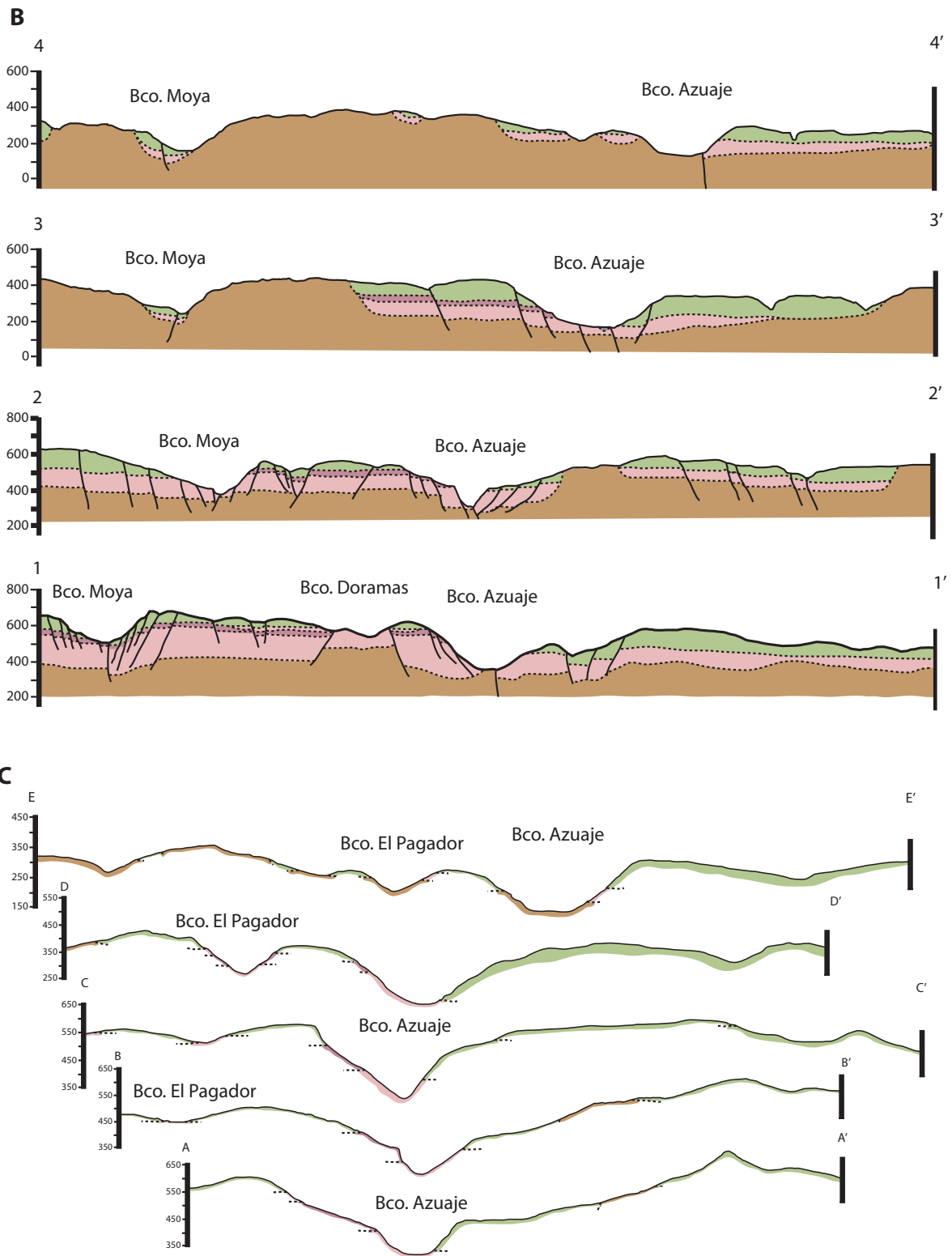


Figura 3.7. A. Mapa geológico del área de estudio (modificado de: Balcells et al., 1990 (MAGNA 1101-III) y Rodríguez-Gonzalez et al., 2009). B. Perfiles geológicos transversales al Barranco de Azuaje (localización en A). C. Perfiles topográficos transversales al barranco con la geología de superficie (localización en A). Escala vertical igual a la escala horizontal en los perfiles de B y C.

de Fargas en el margen E, y Moya en el margen O de Azuaje (Figs. 3.1, 3.7A). El área de estudio tiene su límite meridional o superior aguas abajo de la confluencia del Barranco de Doramas con el de Azuaje (28°05'57.42" N, 15°34'27.09" O; coordenadas del *thalweg*), y el septentrional o inferior en la zona de Lomoblanco-Casablanca (28°07'41.03" N, 15°33'41.94" O; coordenadas del *thalweg*) (Fig. 3.7A). El área de estudio ha sido subdividida en función de sus diferentes características en dos zonas, Superior e Inferior, como se detalla en el Capítulo 4.

Desde el punto de vista climático, el área se encuentra bajo un clima templado, húmedo, de baja pluviometría (200 a 500 mm/año) y cubierto de nubes la mayor parte del año (SPA-15, 1975).

### 3.2.2. Geología

El Barranco de Azuaje se encuentra encajado en el área de estudio en materiales pertenecientes fundamentalmente al vulcanismo del Roque Nublo (RN) y a los materiales plio-cuaternarios o Post-Roque Nublo (PRN) (Fig. 3.7A). Los materiales pertenecientes al Grupo Roque Nublo que afloran en el barranco han sido atribuidos al Mb. Piroclástico de la Fm. Tirajana, o Brecha Roque Nublo (BRN), así como lavas del mismo período atribuidas a la Fm. Riscos de Chapín (FRC), estratigráficamente inferiores a la brecha (Balcells et al., 1990; Pérez Torrado, 1995). Los materiales plio-cuaternarios o Post-Roque Nublo (PRN) afloran ampliamente, sobre todo en la ladera oriental del barranco y coronan las partes más altas, situándose estratigráficamente por encima de los materiales del Grupo Roque Nublo (Balcells et al., 1990). Afloran también fonolitas miocenas como relictos del relieve previo al vulcanismo del Roque Nublo. Los materiales de origen volcánico más recientes del barranco corresponden a una lava reciente de fondo de barranco (*intracanyon*), datada como holocena (2720±40 a BP) (Rodríguez-González et al., 2009).

### 3.2.3. Hidrogeología

Las aguas subterráneas de la zona de estudio son bicarbonatadas sódicas, con importantes contenidos de Ca y Mg. Estas aguas presentan temperaturas comprendidas entre 20 y 25 °C aunque puntualmente pueden llegar a los 30 °C (Navarro et al., 1869; Instituto de Higiene de Las Palmas, 1931; Instituto Provincial de Sanidad, 1946), altas relaciones rMg/rCa, alta concentración de CO<sub>2</sub> (SPA-15, 1975), SiO<sub>2</sub> (SPA-15, 1975; Dobrzyński et al., 2012) y radón (Alonso et al., 2015). El área de estudio se encuentra sobre una anomalía en CO<sub>2</sub> (150-600 mg/l), con dos pequeñas zonas que muestran



contenidos superiores a 600 mg/l, en Moya y al N de Firgas, y otra pequeña zona con un contenido de 75-150 mg/l de CO<sub>2</sub> al S de Firgas (Fig. 3.5). Las rMg/rCa se encuentran entre 1 y 2 en la zona de Firgas (margen E), mientras que en Moya (margen O) son de entre 2 y 10 (SPA-15, 1975). Es decir, esta relación es diferente a un lado y otro del barranco (Fig. 3.4).

### **3.3. Resultados sobre el contexto geológico, geomorfológico y estructural del área de estudio**

#### **3.3.1. Geomorfología**

Se ha llevado a cabo un análisis de la morfología del barranco y sus características, tales como pendientes de laderas y del *thalweg*, altura de la incisión y amplitud del valle fluvial. Para llevar a cabo esta tarea se ha utilizado el modelo digital del terreno con resolución a 5 m (mdt+5; PNOA cedido por © Instituto Geográfico Nacional) y el *software* Global Mapper 9 (Blue Marble Geographics), que permite la realización de perfiles topográficos de forma rápida y sencilla.

Se han realizado 4 perfiles topográficos transversales al barranco, que abarcan de O a E la región en la que se encuentra enclavada el área de estudio (aproximadamente 10 km), y otros 5 perfiles de mayor detalle abarcando tanto el Barranco de Azuaje como los barrancos inmediatamente adyacentes (1 a 2.5 km) (Fig. 3.7B, C). Se han realizado dos perfiles longitudinales siguiendo el *thalweg* del barranco desde la cota 300 m (inicio del área de estudio) hasta la cota de 109 m, omitiendo el desnivel de 11 m que se encuentra al final del área de estudio (cota de 90 m snm) al inducir a sobreestimación en el cálculo de la pendiente media. Además se han realizado otros dos perfiles longitudinales adicionales para la confluencia del Barranco de Doramas con el de Azuaje (límite septentrional) y para el salto del límite meridional. Se han seleccionado 4 cortes geológicos-topográficos a escala regional y 5 cortes topográficos de detalle a escala del Barranco de Azuaje.

A partir de estos cortes se han descrito las morfologías observadas, se han realizado estimaciones de pendientes de *thalweg* y laderas, así como de las dimensiones del valle (altura y anchura máximas).

**Los perfiles transversales** a escala regional muestran una progresiva disminución de cotas de O a E (Fig. 3.7A, B). De igual forma se observa que el Barranco de Azuaje presenta su *thalweg* a una menor cota, llegando a estar incluso 100 m por debajo del *thalweg* del Barranco de Moya para la parte más alta (meridional) del área de estudio, mientras que ambos se encuentran a cotas similares aguas abajo, hacia el límite septentrional.



Los perfiles transversales de mayor detalle permiten observar la morfología del barranco a lo largo del área de estudio y compararla con la de los barrancos vecinos (Fig. 3.7A, C).

Inmediatamente aguas arriba de la confluencia de Doramas con Azuaje (Fig. 3.7C, Perfiles A-A' y B-B') Azuaje presenta una morfología en V amplia (máxima amplitud de 500-600 m) y una profundidad de 230-260 m. Tanto el Barranco de Moya como el de Doramas presentan morfologías similares a las de Azuaje. En este punto el Barranco de Doramas se encuentra unos 170 m por encima del de Azuaje.

Aguas abajo de la confluencia entre Doramas y Azuaje y ya en el límite septentrional del área de estudio, la profundidad aumenta hasta los 300 m y la amplitud se incrementa notablemente por encima de los 1700 m, para pasar a 1000-1100 m aguas abajo hasta la zona del balneario abandonado. En este tramo el perfil de Azuaje presenta una morfología en embudo que no se observa en ninguno de sus vecinos. Esta morfología consiste en una incisión superior con forma de U amplia y una incisión inferior mucho más estrecha en forma de V cerrada. Conforme se llega a la zona del balneario la morfología vuelve a cambiar a la de V amplia, con amplitudes máximas de 800 m e incisiones de unos 250 m. Alrededor de la cota de 200 m el barranco comienza a ensancharse en su parte inferior, presentando amplitudes máximas de 600-700 m, incisiones de 200 m y perfiles con morfologías en U (Fig. 3.7A-C).

Las laderas presentan pendientes en general de entre el 40 y el 60 %, aunque en algunos puntos pueden superar el 70 %. La morfología de las laderas que conforman el barranco puede ser cóncava, convexa o presentar un perfil escalonado (o con sucesivas rupturas de pendiente).

**Los perfiles topográficos longitudinales** a lo largo del *thalweg* de Azuaje muestran un perfil escalonado compuesto por rampas relativamente largas y suaves interrumpidas por pequeños saltos en la vertical que en general no superan los 5 m. La diferencia de cota ( $\Delta y$ ) del tramo de barranco comprendido en el área de estudio (sin considerar el salto del límite septentrional para evitar sobreestimación de la pendiente) es de 191 m y la distancia recorrida por el *thalweg* ( $\Delta x$ ) es de 4238 m, por lo que la pendiente media,  $\Delta y/\Delta x$ , del tramo de barranco estudiado es del 4.51 %. Se individualizan dos tramos longitudinales, el primero (Zona Superior) comprendido entre el límite meridional y la cota 200 m (donde el barranco cambia a una morfología en U abierta), y el segundo (Zona Inferior) desde este punto hasta el límite septentrional. De esta forma para el primer tramo (superior) se tiene que  $\Delta y/\Delta x=100/1898$ , por lo que la pendiente es del 5.27%. Para el segundo tramo,  $\Delta y/\Delta x=91/2340$ , obteniéndose una pendiente del 3.89 %.

Adicionalmente, se calculó la pendiente del Barranco de Doramas en su confluencia con Azuaje, obteniéndose un valor del 56 % a lo largo de un perfil con morfología escalonada, cuando aguas arriba presenta una pendiente del 15%. De igual forma, en el salto del límite septentrional se obtuvo una pendiente del 85 % en un solo escalón.

Las pendientes longitudinales obtenidas son sensiblemente inferiores a la pendiente media del barranco (8.67%), pero cuadran con la disminución de pendientes desde cumbre hacia la costa (SPA-15, 1975; Menéndez et al., 2008).

### 3.3.2. Geología

Con el fin de obtener una cartografía de mayor resolución se ha utilizado el mdt+5 (PNOA cedido por © Instituto Geográfico Nacional). Se han generado curvas de nivel con equidistancia a 10 m mediante el *software* Global Mapper 9 (Blue Marble Geographics). Sobre éstos se ha superpuesto la cartografía 1:25000 de la Hoja 1101 III (Aruca) de la serie MAGNA (Balcells et al., 1990). A partir de este material se han podido realizar mapas a distintas escalas (1:40000, 1:20000 y 1:10000). Dichos mapas han permitido la integración de la información geológica para la realización de cortes geológicos transversales al área de estudio (O-E; a escala regional), y la inclusión de la geología de superficie en los cortes topográficos a escala local (Fig. 3.7A, B). La información de dichos cortes se ha complementado con los datos de espesores medios de las unidades del Grupo Roque Nublo (FRC y BRN) y PRN (Balcells et al., 1992; Pérez-Torrado, 1992), así como con los datos de la cartografía de isobatas del sustrato fonolítico mioceno (SPA-15, 1975).

Los espesores de las litologías que afloran en el área de estudio son muy variables. Los materiales del Grupo Roque Nublo que afloran en el área son las lavas de la Fm. Riscos de Chapín (FRC), con espesores de 40-50 m como máximo en sectores cercanos a la costa, así como el Mb. Piroclástico de la Fm. Tirajana o Brecha del Roque Nublo (BRN), que presenta espesores máximos de 50-60 m en las mismas áreas (Pérez-Torrado, 1992). La lava (FRC) aparece generalmente a techo de la BRN, y en ocasiones recubierta por una capa de poco espesor de esta (Fig. 3.7A, B Corte 1-1'), sugiriendo que esta lava es coetánea con el final del depósito de la BRN, o posterior a esta.

Los materiales del vulcanismo Post-Roque Nublo presentan un espesor de 100 a 250 m en la zona de Azuaje, aunque pueden aumentar considerablemente hasta los 300-350 m, sobre todo en las inmediaciones de conos de cenizas y piroclásticos de este período eruptivo (Balcells et al., 1992), como el que se encuentra en la población de Fargas (Fig. 3.7A, B). El contacto entre el PRN y el RN se encuentra a una cota muy inferior en la ladera

oriental, aproximadamente 130 m por debajo del mismo contacto en la ladera occidental. Esto sugiere la presencia de una fractura que seguiría la traza del barranco. En la confluencia del Barranco de Doramas con el de Azuaje (Fig. 3.7A) se observan también diferencias en las cotas de los contactos litológicos y un importante desnivel topográfico, sugiriendo bien la existencia de una fractura que corta más o menos perpendicularmente a la que sigue la traza del barranco, o bien podría corresponder a un giro de la estructura principal.

Las fonolitas miocenas parecen encontrarse a profundidades menores hacia el N y E de la zona de estudio, donde afloran ampliamente (SPA-15, 1975) (Fig. 3.7A).

### **3.4. Discusión**

#### **3.4.1. Morfología del barranco y su incisión**

En términos generales se observa un cambio desde morfologías en V a morfologías en U en los perfiles transversales a lo largo del área de estudio. No obstante, la Zona Superior del área de estudio (Fig. 3.7A) presenta unos perfiles transversales más complejos, con morfologías compuestas, sugiriendo la existencia de dos estilos de incisión distintos que se suceden en el tiempo (Fig. 3.7C Perfiles A-A' a C-C'). La parte más alta, y teóricamente más antigua, de la incisión tiene una morfología en U amplia, reflejando que la incisión vertical habría sido menor o igual que la denudación lateral. Encajada en la parte inferior de la primera, se encuentra la segunda y más moderna superficie de incisión, que presenta morfología en V cerrada, reflejando una incisión vertical mucho mayor que la denudación lateral. Este cambio no parece condicionado por las litologías presentes en este tramo del barranco, ya que se encuentran diferentes morfologías de la superficie de incisión en áreas con las mismas litologías (por ejemplo inmediatamente aguas arriba y aguas debajo de este tramo con morfología compuesta), y la misma morfología para litologías distintas (por ejemplo en la Zona Inferior, donde se observan perfiles en U desarrollados sobre RN-PRN, pero también sobre fonolitas Miocenas). Un cambio en las condiciones climáticas tampoco parece explicar la diferente morfología, ya que dicho cambio de debería tener reflejo en otros puntos del barranco. Por tanto, otros factores han tenido que condicionar la diferente morfología del perfil a lo largo del barranco.

#### **3.4.2. Litologías y fracturación**

El análisis de la cartografía disponible y de los cortes geológicos realizados a partir de la misma, permite precisar en mayor detalle las relaciones entre las distintas unidades

litológicas y las fracturas que las afectan.

Las fonolitas miocenas afloran al N y O del Barranco de Moya y al N y E del Barranco de Azuaje. Esto sugiere un basamento mioceno poco profundo en general para la zona, encontrándose a menor profundidad en la zona oriental y septentrional de Azuaje.

Las unidades del vulcanismo Roque Nublo cartografiadas en la zona (Balcells et al., 1992) son lavas asignadas a la Fm. Riscos de Chapín (FRC), y brechas asignadas al Mb. Piroclástico de la Fm. Tirajana o Brecha del Roque Nublo (BRN). La primera es más antigua que la segunda (Pérez-Torrado, 1992). No obstante, en toda el área de estudio esta lava se encuentra encajada sobre la parte superior de la brecha (BRN), e incluso en algunos puntos, incluida dentro de ella al estar coronada por un paquete de BRN de poco espesor, siendo por tanto estratigráficamente más moderna, y en consecuencia no asimilable a la FRC. Lavas de 30-40 metros de espesor máximo, coetáneas a la brecha han sido descritas por Pérez-Torrado (1992) y por tanto formaría parte de la Fm. Tirajana y no de la Fm. Riscos de Chapín.

Los espesores de los materiales del vulcanismo del Roque Nublo en el área de estudio son en general mayores de lo esperado, incluso asumiendo que los cortes son perpendiculares a la dirección de las capas y que lo medido son buzamientos aparentes. Estos espesores son particularmente importantes en el Barranco de Azuaje. Aunque en parte también podrían ser debidos a repetición por fracturación, la posición del sustrato mioceno basada en la cartografía de isobatas del techo del mioceno (SPA-15, 1975) encaja bien con espesores de más de 100-150 m de los materiales del Roque Nublo.

Los espesores aparentes de los materiales plio-pleistocenos, o Post-Roque Nublo (PRN), son sensiblemente superiores en la parte oriental del área de estudio (ladera E de Azuaje). Esto podría deberse en parte a la presencia de conos piroclásticos y de ceniza con sus respectivos depósitos en la población de Firgas, pero también podría estar condicionado por la presencia del sustrato mioceno a muy poca profundidad, llegando incluso a aflorar.

El PRN se sitúa indistintamente sobre los materiales del vulcanismo del Roque Nublo, tanto sobre la lava como sobre la brecha (BRN). En el Barranco de Azuaje el contacto entre ambos se encuentra a cota inferior en la ladera oriental que en la occidental. La diferencia de cota es de unos 130 m, manteniéndose más o menos constante hasta alcanzar el límite septentrional del área de estudio, donde afloran las fonolitas miocenas en el cauce. En el límite meridional la situación es más compleja. En la zona de Doramas, la diferencia de cota del contacto entre rocas del Roque Nublo y del Post-Roque Nublo (contacto RN-PRN) alcanza los 200-250 m sobre el nivel del mar allí donde el barranco

gira bruscamente hacia el O para unos metros más abajo retomar su dirección NE y recibir al Barranco de Doramas por la margen occidental. El Barranco de Doramas presenta por su parte una diferencia de cota entre el contacto RN-PRN de sus márgenes oriental (más alto) y occidental de entre 20 y 30 m. Por tanto, se pueden individualizar tres grandes bloques. El primero es el que se encuentra en la ladera oriental de Azuaje y que se correspondería con un bloque hundido con respecto a los otros dos. El segundo es el bloque de la ladera occidental de Azuaje, que funciona como bloque levantado con respecto al anterior, pero como bloque hundido con respecto al tercer bloque, que se encuentra situado entre ambos bloques restringido a la parte meridional de la zona. Esto genera una estructura con una fractura normal vergente al O (inclinación del plano hacia el E) y que sigue la traza del barranco de Azuaje, y una segunda fractura vergente hacia el E y de menor salto, que discurre por el barranco de Doramas y que parece finalizar contra la falla de Azuaje. Por tanto en el S se encuentra una estructura tipo horst con un bloque levantado con respecto a los adyacentes, y barranco abajo se pasa a una situación de fractura normal.

### **3.4.3. Edades relativas de la fracturación y de la incisión**

La diferencia de cota del contacto RN-PRN entre ambas laderas del barranco hace suponer la presencia de una fractura. No obstante, el salto aparente observado de 130 m podría no corresponderse con la realidad, al tratarse de unidades litológicas irregulares en espesor y posiblemente afectadas por superficies de erosión. El mayor espesor de PRN en la ladera E podría explicarse de forma sencilla por la mayor erosión en el bloque levantado (O). Esto supondría que el movimiento de la fractura habría tenido lugar al final o inmediatamente después del PRN y que el espesor de este habría sido el mismo en ambas laderas del barranco. Otra posibilidad es que las cotas relativas del techo de RN fueran ya las actuales antes del PRN. Esto implicaría que los espesores del PRN ya eran muy diferentes originalmente. No obstante la cota es sistemáticamente inferior en la ladera oriental del barranco, lo que sugiere que la diferencia de cota del contacto RN-PRN no es solo efecto del paleorrelieve, sino que habría una fractura implicada al menos desde los tiempos del RN. Por tanto, esta fractura podría haber actuado durante el período de formación del RN y del PRN. Por otra parte, no se observan variaciones relativas de cota de la superficie de incisión (transversal) del barranco a un lado y otro de la fractura. Dicha característica se mantiene incluso donde la morfología es compuesta (parte superior en U amplia y encajada sobre ella en su parte inferior una incisión en V estrecha). Es decir, ni siquiera donde se preservan dos estilos de incisión (correspondientes a dos momentos distintos) se observa que dicha superficie haya

sufrido una modificación debida al movimiento de la fractura, al menos a la escala de detalle de la presente Tesis Doctoral. Por tanto, la estructura no se habría movido o lo habría hecho mínimamente durante los últimos 2.29 Ma (período erosivo actual), es decir, tras el fin del vulcanismo PRN. En consecuencia, el movimiento que sitúa el contacto RN-PRN en diferentes posiciones es previo a los 2.29 Ma, anterior por tanto al inicio del encajamiento del barranco, y pudo deberse a subsidencia por carga del labio hundido de la falla durante la formación del PRN. Probablemente esta fractura es aún más antigua, y podría haber facilitado la acumulación de espesores anormalmente altos de RN y PRN, respecto de su posición cercana a la costa (Pérez-Torrado, 1992). Por otro lado, es llamativo el hecho de que el sustrato fonolítico mioceno se encuentre a menor profundidad (SPA-15, 1975) e incluso llegue a aflorar (Balcells et al., 1992) en ladera oriental, que teóricamente es el labio hundido de una fractura importante. Este hecho podría deberse a una combinación entre el paleorrelieve mioceno que habría dejado relieves relictos y surcos (barrancos) de cierta importancia, junto con la posición de la fractura, que estaría en la traza del barranco previo al estadio de rejuvenecimiento (RN y PRN) y que por tanto pudo haber funcionado desde el mioceno.

#### 3.4.4. Hidrogeología

Los materiales del área que presentan mejores condiciones de transmisividad son, en general, los materiales más modernos (RN y PRN) y de ellos, destaca la BRN. El sustrato fonolítico es considerado como impermeable. Los materiales del PRN funcionan también como una cobertera impermeable, excepto donde se encuentran afectados por fisuración. Al cortar el nivel piezométrico por la incisión del barranco, el agua emerge en sus paredes en forma de manantiales o *nacientes*. Estos manantiales se dan dentro de la BRN, asociados a distintas discontinuidades incluidas las debidas a fisuración o fracturación, así como en el contacto entre BRN y las lavas (la intra-BRN, supuesta FRC y las del PRN). La posición en una ladera y otra tanto del contacto RN-PRN como de la propia BRN controla la posición de los manantiales a lo largo del barranco, encontrándose mayoritariamente en la ladera O, aunque también se encuentran en menor proporción en la ladera oriental del Barranco de Azuaje.

La existencia de anomalías en CO<sub>2</sub>, sílice, manganeso, hierro, rMg/rCa y temperatura del agua asociadas a la traza del barranco en esta zona podrían deberse a la surgencia de aguas de circulación profunda. Esto pondría de manifiesto la existencia de un accidente paralelo a la traza del barranco (Falla de Azuaje) que tendría sus raíces en el basamento mioceno, que por otra parte se encuentra aquí a poca profundidad.

### **3.5. Resumen del capítulo**

Gran Canaria es una isla con morfología cónica y presenta los mayores relieves en su zona central. Dicho relieve en conjunción con el régimen de vientos dominante (Alisios), controla variedad climática y su distribución. Como consecuencia, en las islas de mayor relieve, como Gran Canaria, se forma una zona N húmeda con frecuente nubosidad y una zona S seca. En situación de Anticiclón de las Azores debilitado y Frente Polar activo (Octubre a Abril), llegan al archipiélago frentes de borrascas desde el N-NO, que dejan lluvias, frecuentemente de carácter torrencial. La mayor parte del agua es drenada por escorrentía superficial, encauzada por los barrancos, y tiene un alto poder erosivo y de transporte de material. Las máximas precipitaciones se producen en la cara Norte de la isla y aumentan con la altitud.

Parte del agua de lluvia se infiltra, recarga el acuífero, y fluye desde el centro de la isla hacia la costa. Las aguas subterráneas presentan una composición que cambia desde bicarbonatada-sódica (cálcica, magnésica) en altitudes medias a clorurada sódica e las partes bajas de la isla. En la zona NE de la isla, coincidiendo con la distribución del vulcanismo de la Etapa de Rejuvenecimiento (RN y PRN), las aguas presentan contenidos elevados de CO<sub>2</sub>, sílice, Mn, Fe, así como altos rMg/rCa y temperatura del agua superiores a 20 °C.

El área de estudio de la presente Tesis Doctoral se enmarca en la parte baja del Barranco de Azuaje, uno de los más largos de Gran Canaria y que presenta su cabecera en la zona de mayor pluviometría. Azuaje discurre desde el centro hacia el NE de la isla, encajado en rocas del vulcanismo Roque Nublo (Plioceno), Post-Roque Nublo (Plioceno-Pleistoceno) e incluso sobre fonolitas del sustrato mioceno. Tanto las rocas del N como del PRN aparecen con espesores aparentes anormalmente altos. El encajamiento del barranco ha tenido lugar durante los últimos 2.29 Ma y se ha producido con diferentes estilos a lo largo del segmento incluido en el área de estudio, sin que se pueda atribuir claramente a causas litológicas ni climáticas. Desde el punto de vista estructural, el área de estudio se caracteriza por una falla normal posiblemente enraizada en el sustrato mioceno y que sigue la traza del barranco (Falla de Azuaje), individualizando un bloque hundido en la ladera oriental y un bloque levantado en la ladera occidental del Barranco de Azuaje. Esta fractura podría haber funcionado desde antes del vulcanismo RN y podría haberlo hecho de forma pasiva (por carga), ya que no se observan movimientos desde el inicio de la incisión fluvial posterior al PRN. Este accidente coincide con anomalías en las aguas subterráneas en CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe, Mn, rMg/rCa y temperatura del agua. Además numerosas fracturas de salto inferior a 5 m cortan oblicuamente el barranco dando un perfil longitudinal escalonado.



## 4. Descripción de los depósitos

### 4.1. Introducción

#### 4.1.1. Morfología de los depósitos de travertino y toba

Los travertinos y las tobas son depósitos carbonáticos capaces de generar relieves positivos conforme se desarrollan. En el Capítulo 1 ya se han definido ambos términos, por lo que se tratan aquí aspectos relacionados con su morfología. Las morfologías de depósito más comunes son triangulares o en abanico, y circulares a elípticas, en planta. En tres dimensiones presentan morfologías en cuña y en montículo. La forma general de estos depósitos está fuertemente controlada por la topografía previa, pero también por la incidencia de eventos erosivos (Arenas et al., 2014; Della Porta, 2015). La topografía (y la posición del manantial en dicha topografía) controla que los depósitos que se forman sean de tipo colgado (*perched*) cuando se encuentran adosados a paredes o escalones (erosivos, estructurales), fluviales cuando se encuentran en el fondo del valle en relación con cauces fluviales, y palustres (*paludal*) (Fig. 4.1) cuando se encuentran en zonas con mal drenaje, entre otros (Pedley, 1990; Pedley et al., 2003).

#### 4.1.2. Unidades sedimentarias

En los últimos tiempos se ha popularizado la aplicación de métodos de correlación estratigráfica sobre extensos y potentes depósitos de toba (Arenas et al., 2014; Vázquez-Urbez et al., 2011, 2012), el análisis de las discontinuidades en depósitos de travertino en estudios de geología estructural (Hancock et al., 1999; Pazzaglia et al., 2013; Van Noten et al., 2013; Ricketts et al., 2014), así como el uso (creciente) de técnicas geofísicas (Pedley y Hill, 2003; McBride et al., 2012; Huerta et al., 2016) en parte motivado por el supuesto interés que actualmente tienen estos carbonatos en la exploración de hidrocarburos.

Los depósitos de tobas y travertinos están a su vez compuestos por varios cuerpos o unidades sedimentarias, cada una de los cuales primero se adapta a la morfología previa sobre la que se deposita y después construye topografías positivas. Por tanto, cada unidad sedimentaria presenta cambios en morfología y pendiente, así como una tendencia evolutiva tanto en vertical como longitudinalmente. Estas unidades sedimentarias se encuentran limitadas en la base y el techo por superficies que son frecuente erosivas. Son comunes las discordancias y las disconformidades internas. También contienen



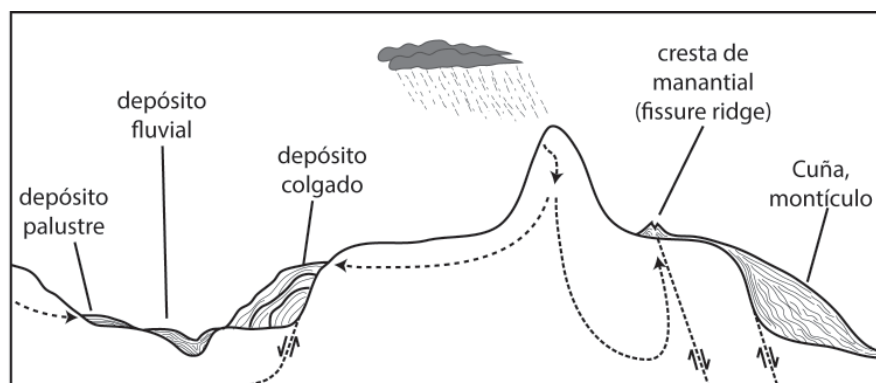


Figura 4.1. Esquema de los distintos tipos de depósitos de travertino y toba en función de su posición. Las flechas de trazo discontinuo indican los recorridos de las aguas subterráneas (basado en: Andrews, 2006; Della Porta, 2015).

depósitos detríticos de orígenes diversos (derrubios de ladera, fluvial) principalmente en la base de los depósitos, es decir al comienzo de la actividad del sistema, pudiendo también aparecer intercalados (Kano y Fujii, 2000; Sanders et al., 2011; Arenas et al., 2014; Camuera et al., 2015; Huerta et al., 2016).

Dentro de cada unidad sedimentaria se pueden identificar elementos con distintas morfologías y pendientes. Las pendientes varían desde horizontales-subhorizontales hasta verticales-subverticales. En cuanto a las morfologías de los elementos que componen las unidades sedimentarias, se observan formas lenticulares, canaliformes y cuneiformes, en montículos (domo, cono, cresta), clinoformas (planar, sigmoidal, escalonada) y colgantes (viseras, cortinas, espeleotemas s.s.) (Arenas et al., 2014; Capezzuoli et al., 2014; Della Porta, 2015). Los distintos elementos morfológicos incluidos en cada unidad sedimentaria se forman en los distintos subambientes de depósito del sistema de manantial o fluvial. Hay por tanto una correspondencia entre los elementos morfológicos que componen cada unidad sedimentaria y el subambiente de depósito en el que se han formado.

#### 4.1.3. Subambientes de depósito

Se puede hablar en general de ocho subambientes de depósito, seis de ellos directamente relacionados con el sistema y otros dos, que deben ser tomados en un sentido muy amplio, y que describen los subambientes en situaciones marginales con respecto del sistema. Estos subambientes son los que se detallan a continuación:

1. Manantial (*spring; vent*): Es el lugar donde el agua subterránea emerge a la superficie. Está ligado a discontinuidades, principalmente fracturas, o a situaciones

de intersección del nivel piezométrico del acuífero con la superficie topográfica. Por tanto, los manantiales pueden darse en todo el rango de pendientes, desde horizontal a vertical. Cuando el manantial se sitúa en una topografía con pendiente vertical o fuertemente inclinada, no se suelen generar depósitos característicos de manantial, sino un encostramiento de carbonato sobre el sustrato inmediatamente por debajo del manantial, o depósitos verticales de tipo cascada (Sanders et al., 2011). Por el contrario los manantiales situados sobre topografías horizontales o suavemente inclinadas suelen generar depósitos característicos con morfologías en montículo (*mound*). Estos montículos pueden ser domos si el crecimiento se produce de forma aproximadamente radial con respecto al manantial. En el caso de que el montículo tenga un desarrollo preferente en una dirección horizontal, se forman crestas (*fissure ridges*) que están en relación con fracturas generalmente activas. Si el desarrollo es fundamentalmente vertical, el montículo será un cono o pináculo, siendo estos frecuentes en manantiales subacuáticos (por ejemplo lacustres) (Capezzuoli et al., 2014; Della Porta 2015).

2. Rampa o pendiente (*apron; slope*): Los sistemas de manantial activos presentan tramos de diversa inclinación por los cuales el agua fluye sin canalizar a lo largo de la pendiente. El resultado de la precipitación de carbonato en estos tramos son cuerpos inclinados (clinoformas: planares, sigmoidales, escalonadas), que primero se adaptan a la morfología previa, pero que evolucionan formando relieves positivos y formas convexas (Guo y Riding, 1998, 1999; Della Porta, 2015). Se encuentran inmediatamente aguas abajo de barreras.
3. Canales: Se pueden desarrollar en distintas partes del sistema de manantiales, en relación con zonas de pendiente variable cuando se produce la jerarquización del flujo de agua, o bien pueden formar una parte esencial del sistema fluvial. Se observan dos grandes tipos de canales:
  - a. Constructivos: La precipitación de carbonato construye el canal. Se observa principalmente en sistemas de manantial, con red de drenaje jerarquizada. Las morfologías son canaliformes (Altunel y Hancock, 1993; Capezzuoli et al., 2014).
  - b. Incididos-rellenos: Consisten en incisiones erosivas en forma de U o V y su posterior relleno. Presentan morfologías lenticulares y canaliformes (Arenas-Abad et al., 2010; Arenas et al., 2014).
4. Cascadas-cataratas: Se producen en puntos con fuerte ruptura de pendiente, generalmente en relación con fracturas. Cuando la ruptura, aunque brusca, sucede de forma escalonada se habla de cascada, mientras que cuando la caída es vertical

o subvertical se habla de cataratas. En este subambiente se generan morfologías de depósito verticales, pero también es uno de los subambientes más sensibles a la erosión y la inestabilidad gravitacional (Arenas-Abad et al., 2010).

5. Barrera-cascada: El desarrollo de barreras se produce por diversas causas, tales como la acumulación de fitoclastos y oncoides, o la calcificación ligada a plantas y microorganismos. El desarrollo de una barrera genera un desnivel inmediatamente aguas abajo, que el agua supera cayendo o resbalando por la cara externa de la barrera y dando origen a una cascada inmediatamente aguas abajo de la barrera. La morfología de las barreras es de montículo y habitualmente presenta paredes externas con pendientes fuertes e incluso verticales. La cascada a continuación de la barrera presenta morfologías con tendencias verticales como viseras y cortinas o bien morfologías en montículo compuestas por clinoformas. Si el crecimiento de la barrera es suficientemente efectivo como para embalsar el agua, se puede generar una poza aguas arriba. La sucesión de pares barrera-cascada (con y sin desarrollo de poza aguas arriba) genera tramos escalonados (Chafetz et al., 1994; Ordoñez et al., 2005; Arenas-Abad et al., 2010; Gradziński et al., 2013).
6. Pozas: Se producen en situaciones en las que el agua es embalsada (por ejemplo debido al desarrollo de una barrera aguas abajo) y fluye a menor velocidad e incluso eventualmente (¿estacionalmente?) puede quedar estancada (Ordoñez et al., 2005; Arenas-Abad et al., 2010; Gradziński et al., 2013). En este subambiente se generarían depósitos con morfologías lenticulares y cuneiformes.
7. Llanura de inundación: Se sitúa en zonas donde la anchura del valle es la suficiente y la pendiente es suave. Son subambientes principalmente asociados a sistemas fluviales. Sus depósitos pueden presentar morfologías tabulares a cuneiformes (Arenas-Abad et al., 2010).
8. Palustres o pantanos: Son zonas de poca pendiente, con mal drenaje del agua y saturadas en ésta, generalmente alejadas de manantiales y también asociadas por ejemplo a riberas de pozas (Pedley et al., 2003; Arenas-Abad et al., 2010).

#### **4.1.4. Modelo proximal-distal**

El modelo proximal-distal ha sido utilizado en descripciones de sistemas de manantial activos y en depósitos de travertinos y tobas (Carthew et al., 2003; Capezzuoli et al., 2014). La relación de travertinos y tobas con los manantiales posibilita la descripción de estos depósitos en base a su distancia o posición con respecto al manantial. El uso de los

términos proximal-distal se ha aplicado a sistemas alimentados por un manantial, donde las definiciones de proximal corresponden a lo depositado inmediatamente en torno al manantial (Capezzuoli et al., 2014). En el caso de sistemas fluviales se distinguiría entre el punto del tramo del río donde comienza la precipitación de carbonato (donde el río recibe el aporte del manantial; proximal) y el punto donde no se observa más precipitación de carbonato (se alcanza la subsaturación de calcita; distal) (Carthew et al., 2003; Capezzuoli et al., 2014). El interés de este modelo reside en que permite observar variaciones y tendencias en distintos parámetros tales como pH, temperatura del agua, saturación en  $\text{CaCO}_3$ , o facies entre otros. El estudio de estos parámetros, o de sus *proxies* en el caso de depósitos fósiles permite obtener una aproximación al funcionamiento del sistema.

En el caso del sistema estudiado en la presente Tesis Doctoral, no se podrían aplicar estas definiciones, ya que en el sistema estudiado habría varios proximales (los de cada manantial de cada depósito colgado o *perched* y el fluvial donde comienza la precipitación). Por tanto para aplicar un modelo proximal-distal para el conjunto del sistema, se han redefinido de la siguiente forma los términos proximal, medio y distal:

Proximal: Depósitos colgados o *perched*, desarrollados sobre las paredes del barranco directamente a partir de los manantiales. Se generan por los aportes de agua desde las paredes del barranco.

Medio: Depósitos fluviales a lo largo del tramo donde se dan depósitos colgados. Es un sistema fluvial con continuos aportes de agua desde las laderas del barranco (aunque es probable que también al nivel del cauce).

Distal: Corresponden a depósitos fluviales formados a lo largo del tramo sin carbonatos colgados o *perched* y por tanto más alejados de los manantiales.

#### **4.1.5. Facies y microfacies**

Las rocas carbonáticas se clasifican generalmente mediante la clasificación de Dunham (1962) modificada por Embry y Klovan (1971). La mayoría de los carbonatos (marinos, lacustres, fluviales (tobas) son clasificables, pero hay algunos carbonatos que no se ajustan a esta clasificación. Un ejemplo son los carbonatos que presentan texturas diagenéticas obliterativas (en las que se preserva poco o nada de la textura primaria), para las que Wright (1992) hizo una propuesta de modificación de la clasificación de Dunham (1962) y Embry y Klovan (1971). Otros carbonatos que no encajan en esta clasificación son los carbonatos cristalinos primarios, tales como los formados en

manantiales termales o en cuevas, entre otros. Dichos carbonatos han sido objeto de diversos intentos de clasificación, que en general no han tenido éxito por ser demasiado generalistas (Pentecost, 2005), o bien porque la asignación de categorías de algunas texturas estén sujetas a criterios interpretativos, como por ejemplo si el origen de esos carbonatos es biogénico o abiogénico (Gandin y Capezzuoli, 2014; Della Porta, 2015). Por otro lado, Della Porta (2015) muestra como en travertinos y otros depósitos similares existen texturas que pasan gradualmente desde (teóricamente) biogénicas (*boundstone*) a aparentemente inorgánicas (texturas cristalinas primarias). Esta propuesta expone un importante detalle: tanto en el caso de los *boundstones* como en el caso de las texturas cristalinas primarias, se trata de calizas autóctonas, es decir, desarrolladas *in situ* sobre un sustrato fijo. El problema que surge en este tipo de depósitos es que hay discusión sobre el origen biogénico o abiogénico de muchas de sus texturas. En consecuencia, los intentos de clasificación basados en criterios interpretativos no son adecuados en el caso de travertinos.

Por ello, y con el fin de homogeneizar los criterios de clasificación de las muestras de la presente Tesis, se utilizará una nueva categoría para dar cabida a las texturas cristalinas primarias depositadas *in situ*, que se enmarca conceptualmente dentro de las calizas autóctonas (desarrolladas sobre sustratos fijos) junto al término *boundstone* (Dunham, 1962). Es decir, en el presente trabajo se clasificarán las texturas observadas según sean calizas formadas por partículas sedimentarias que se formaron originalmente sueltas (alóctonas *sl*) o formadas sobre sustratos fijos (autóctonas) en cada una de sus subclases (Dunham, 1962; Embry y Klovan, 1971; Wright, 1992; Della Porta, 2015). En el caso de calizas autóctonas se utilizarán las dos categorías: calizas *boundstone* y calizas cristalinas primarias. Es importante remarcar que el criterio que se sigue aquí es exclusivamente textural. Por tanto se evitan criterios interpretativos (biogénico-abiogénico, fundamentalmente), de manera que el término *boundstone* debe ser considerado en sentido amplio para componentes inicialmente unidos durante la sedimentación sean biogénicos o no. En la Tabla 4.1 se muestra un listado de las facies típicas de travertinos y tobas.

Individualmente, algunos tipos de facies pueden plantear problemas de clasificación y/o de definición. Un ejemplo de esto son las facies de tallos (o partes de plantas) con cubiertas (*coated stems*), donde dichas envueltas o cubiertas presentan las mismas características que aquellas estromatolíticas desarrolladas sobre otros sustratos fijos. Por tanto, el problema es si esta facies debe ser individualizada, o si por el contrario debería estar incluida en la facies estromatolítica. Desde el punto de vista textural se trataría de un *boundstone*. En el presente trabajo se denominará a este tipo facies como

“*boundstone* de tallos con cubiertas”, ya que es una característica observable y de gran importancia para la interpretación sedimentológica.

Otro término que conviene precisar es el de fitoclasto. Se define como partícula detrítica de origen vegetal, en general, fragmentos de distintas partes de plantas. Si estas partículas se encostran por carbonato, se trataría entonces de oncoides con núcleo fitoclástico (o la porosidad móldica dejada por éste tras su descomposición). Por otro lado, los tallos con cubiertas, rotos y depositados deben ser nombrados como *rudstones* (o el término que corresponda) de tallos con cubiertas, indicando así que se trata de una acumulación detrítica de una partícula que se forma originalmente *in situ* y que por tanto se ha tenido que romper y acumular (intraclasto). Si estos tallos con cubiertas rotos se encostran, se tendría un *rudstone* de oncoides con núcleo de tallos con cubiertas. Conceptualmente la diferenciación entre los distintos tipos puede parecer sencilla, pero no lo es la diferenciación *de visu*. En este caso se nombrarán como *rudstones* de oncoides (incluyendo aquellos con núcleo fitoclástico como hojas, pequeñas ramas, etc., o con la porosidad dejada por este tras su descomposición) o de tallos con cubiertas según corresponda en apariencia, para posteriormente en el análisis sedimentológico realizar todas las observaciones y precisiones al respecto. La importancia en la distinción entre unos y otros es alta, ya que tiene valor desde el punto de vista genético.

En relación a los granos con cubiertas (oncoides), si bien como se verá más adelante presentan tamaños que los hacen compatibles con el término pisoide, al encontrar los mismos tipos de granos, con las mismas texturas en un rango amplio de tamaños, se usará de manera general el término oncoide.

La clasificación de las facies de plaquetas (*rafts*, *ice-calcite*) en el presente trabajo se hará como *rudstone* de plaquetas, al ser partículas formadas en la interfase agua-aire y que se hunden posteriormente. No se forman *in situ*. No obstante hay un caso que puede plantear problemas y es cuando la poza en la que se están desarrollando

| FACIES                 |              |                     |                      |
|------------------------|--------------|---------------------|----------------------|
| ALÓCTONAS              |              | AUTÓCTONAS          |                      |
| travertinos            | tobas        | travertinos         | tobas                |
| Ooides                 | Oncoides     | Dendritas           | Estromatolitos       |
|                        | Fitoclastos  |                     | Tallos con cubiertas |
|                        | Intraclastos |                     | Algas                |
| Plaquetas              |              |                     | Briofitas            |
| Burbujas con cubiertas |              | Costras cristalinas |                      |
|                        |              | Espeleotemas        |                      |

Tabla 4.1. Listado de las facies más frecuentes de travertinos y tobas (basado en Ford y Pedley, 1996; Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010).

plaquetas se queda total o prácticamente sin agua por evaporación. En este caso, las plaquetas coalescen entre ellas y con los cristales que crecen desde los bordes de la poza hacia el centro. Incluso en esta situación se deben considerar *rudstones*, ya que siguen siendo partículas formadas en la interfase agua-aire, que en este caso se depositan en el fondo cuando se evapora la lámina de agua, pero que a la vez sufren una cementación muy temprana que tiene lugar durante el proceso de depósito.

En el caso de las burbujas con cubiertas (*coated bubbles*) se clasificarán como calizas alóctonas (*s.l.*) (calizas formadas por componentes inicialmente no unidos durante la sedimentación) al estar formadas por partículas, que se desplazan y acumulan (burbujas de gas) a pesar de que el encostramiento se produzca *in situ*. Es decir, se seguirá un criterio exclusivamente textural. Otra cuestión son las trazas de escape de estas burbujas. Se trata de tubos verticales que cortan el substrato y que pueden modificar la textura primaria del sedimento. En este trabajo se considerarán como trazas y no como un elemento o partícula que pueda ser usado en la clasificación, al igual que se haría por ejemplo con la bioturbación. Por último, todas aquellas muestras que presentan una modificación diagenética que impide el reconocimiento de texturas primarias y por tanto su clasificación deberán ser incluidas en la categoría de calizas diagenéticas obliterativas (*sparstone*, *microsparstone*) de Wright (1992).

## **4.2. Descripción de los depósitos del Barranco de Azuaje**

### **4.2.1. Depósitos a escala de afloramiento**

El bajo potencial de preservación de estos carbonatos, unido a su explotación en el pasado como materia prima para la obtención de cal, dificultan enormemente la observación directa de la morfología de los distintos depósitos presentes en el barranco. En algunos casos se observan las unidades sedimentarias que componen dichos cuerpos así como las relaciones estratigráficas entre los distintos elementos morfológicos que las componen. Para su descripción se utilizará la terminología indicada anteriormente. En otros casos, la morfología debe ser interpretada a través de sus facies.

A continuación se describen las características de los afloramientos correspondientes a las distintas partes del sistema (proximal, medio y distal).

#### 4.2.1.1. Los depósitos proximales (*perched o colgados*)

Se encuentran distribuidos a lo largo del tramo de barranco comprendido entre la confluencia de los Barrancos de Doramas y Azuaje, hasta unos 100 m aguas abajo del punto donde la carretera de Firgas a Moya cruza el barranco (Fig. 4.2). Se encuentran mayoritariamente en la ladera occidental del barranco, excepto en la parte más baja del tramo, donde aparecen también en la ladera oriental. Se localizan como máximo a cotas de entre 340 y 370 m snm (unos 100 m sobre el cauce actual), extendiéndose en algunos casos hasta cotas más bajas, llegando a unos 5 m sobre el cauce actual.

La situación de cada afloramiento y su estado de preservación condicionan el tipo de caracteres observables en cada uno de ellos. En algunos casos se observa la morfología aproximada del depósito, mientras que en otros esta característica no se preserva, pero son observables las facies y/o las morfologías de los cuerpos sedimentarios que componen los depósitos.

Se han seleccionado tres afloramientos para su descripción: El Pozo, afloramiento 3 y El Merendero, situados respectivamente en la parte más alta, media y baja de la Zona Superior del área de estudio (Fig. 4.2), que se describen e interpretan a continuación.

El afloramiento de El Pozo: Se encuentra situado en la ladera occidental del barranco, a unos 35-40 m sobre el nivel del cauce actual (Fig. 4.2). Se dispone a lo largo de unos 6.5 m de la pared occidental del barranco aproximadamente de S a N, y presenta una potencia máxima de unos 2.5 m. Se encuentra dentro de una oquedad desarrollada en una fractura sobre la brecha volcánica (BRN), así como en los alrededores de esta.

Se han levantado dos columnas estratigráficas (Fig. 4.3), la primera (columna 1) en el extremo N del afloramiento y la segunda (columna 2) en la parte S, separadas por pocos metros.

El límite N del afloramiento lo constituye un saliente del sustrato (BRN) y contra este se dispone la columna 1 (Fig. 4.3). La columna 1 comienza por encima de una cavidad de entre 20 y 50 cm de altura, por lo que la base del depósito no estaría preservada.

Los primeros 1.5 m consisten en un *boundstone* de tallos colgantes con cubiertas pegado al saliente rocoso que limita el afloramiento. Este *boundstone* pasa lateralmente a una sucesión con estratificación horizontal y cuerpos de morfología tabular a cuneiforme (Fig. 4.4A), que consiste en 60 cm de *wackestones* fitoclásticos con porosidad móldica y *packstones* de burbujas con cubiertas, que pasan lateralmente a *boundstones* estromatolíticos y *rudstones* de plaquetas. Por encima se encuentran 50 cm de



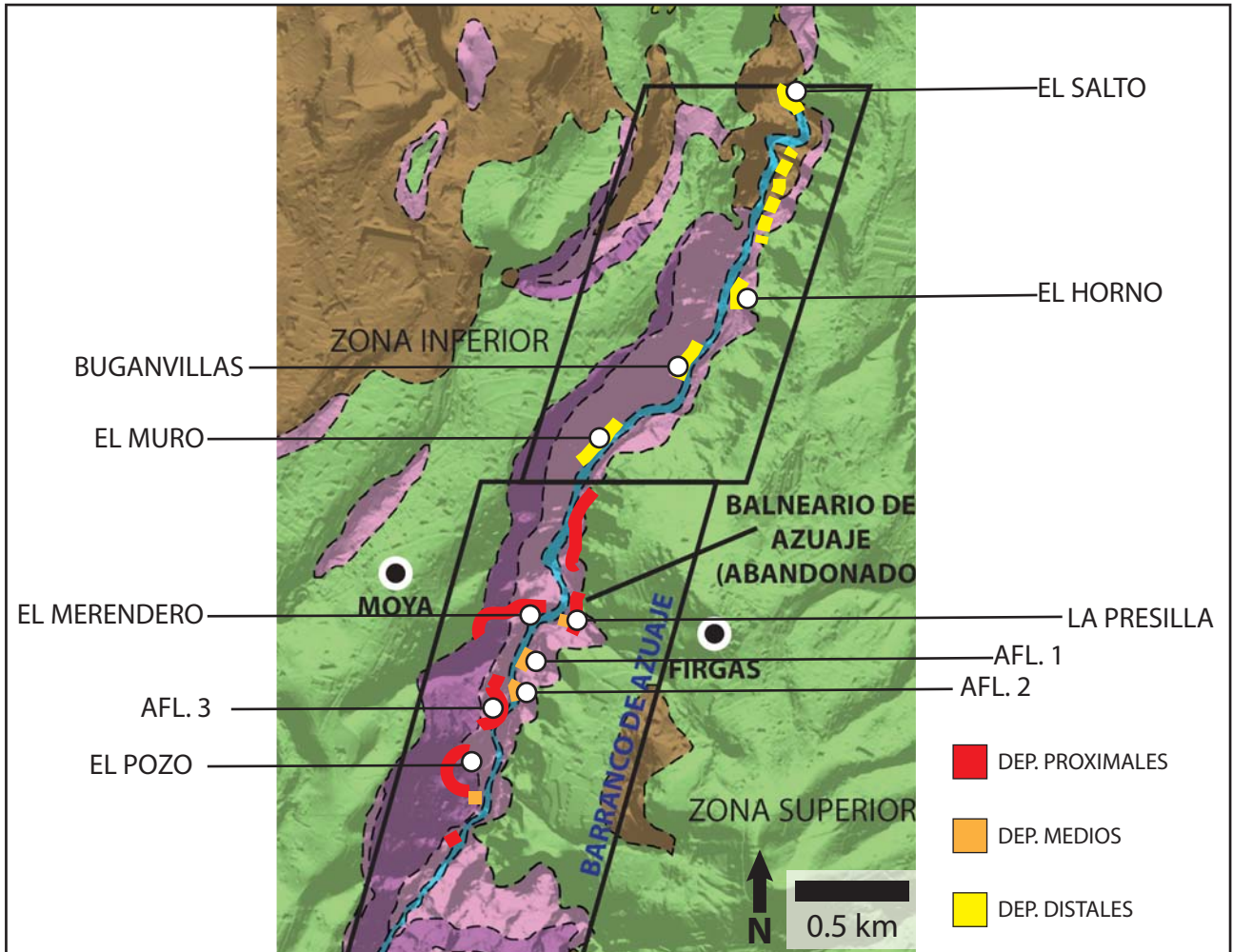


Figura 4.2. Situación del área de estudio y distribución de los depósitos carbonáticos de manantial (proximales) y fluviales (medios y distales). Las litologías representadas en el mapa se corresponden con las de la Figura 3.7A (Capítulo 3).

*packstones-grainstones* de oncoides alternando con *boundstones* estromatolíticos laminares de espesor milimétrico, que pasan lateralmente a *rudstones* de plaquetas.

Por encima de este conjunto se encuentra una cavidad de entre 30 y 50 cm de altura, que presenta un relleno arcilloso en la base, con abundantes fragmentos (intraclastos) de travertino, mientras que en la parte superior de la cavidad aparecen espeleotemas de varios centímetros.

La sucesión continúa por encima de esta cavidad con 60-70 cm de *rudstones* de plaquetas con abundantes burbujas con cubiertas y *boundstones* estromatolíticos con desarrollos columnares, en cuerpos de morfología cuneiforme. A techo de la sucesión se encuentran al menos 30 cm de *boundstones* estromatolíticos laminares densos, con gasterópodos dispersos.

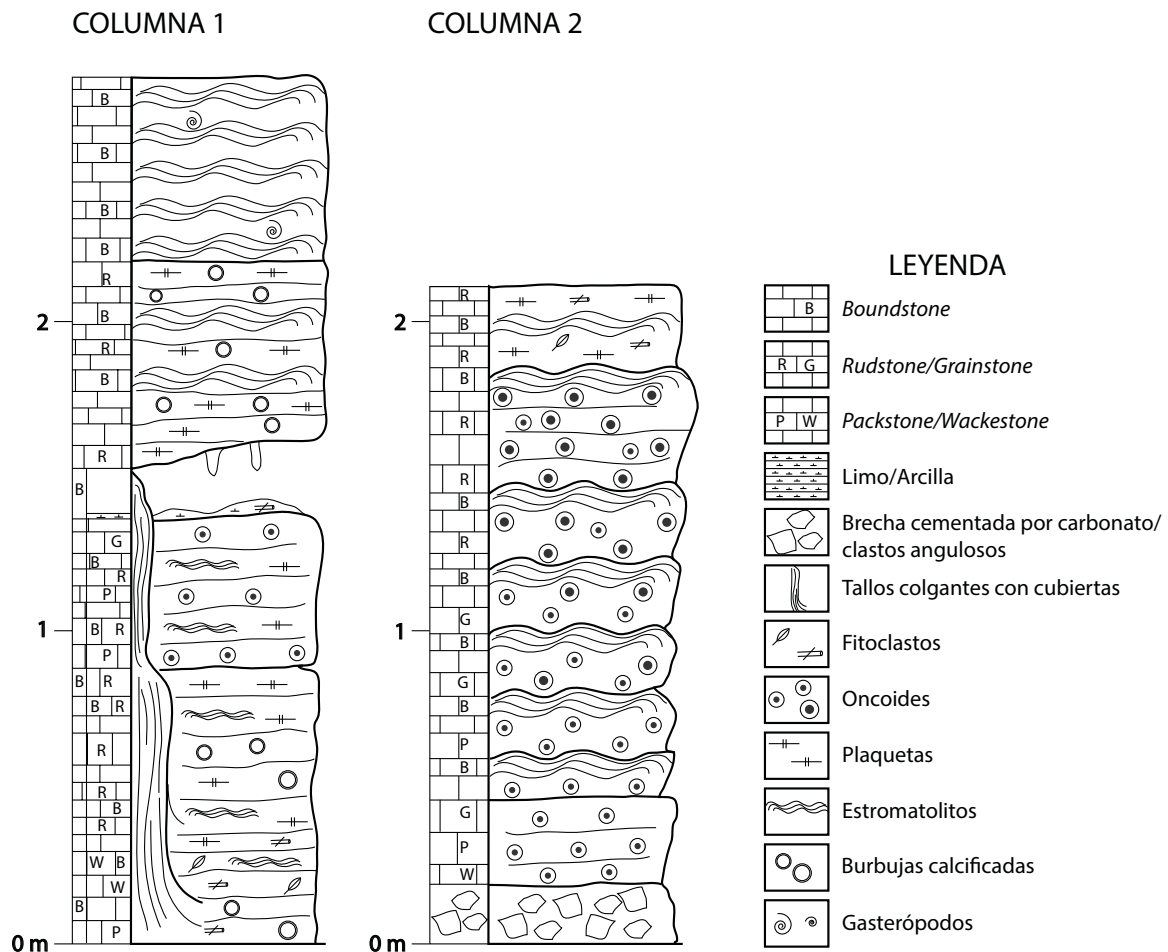


Figura 4.3. Columnas estratigráficas del afloramiento proximal de El Pozo. La columna 1 se sitúa en el extremo Norte del afloramiento, mientras que la columna 2 se sitúa en la zona sur.

Inmediatamente por debajo de esta sucesión y pegado al saliente rocoso que ejerce de límite del afloramiento, aparece un encostramiento de carbonato sobre la ladera en pendiente, por encima del cual se encuentra un conglomerado de matriz arcillosa. Por encima de este saliente de BRN aparece un *boundstone* briofítico a estromatolíticos de unos 10 cm de espesor, sugiriendo un aporte de agua desde cotas superiores.

La columna 2 (parte S del afloramiento) (Fig. 4.3) consiste en una sucesión de capas de distinto espesor y morfologías cuneiformes, disminuyendo su espesor hacia el N y pasando lateralmente a un cuerpo con morfología canaliforme con una laminación fina (Fig. 4.4B).

La base de la serie consiste en 10-20 cm de brecha de clastos de roca volcánica cementados por carbonato. Sobre estos se apilan 20-30 cm de *wackestones-packstones* de oncoides, que a techo pasan a ser *packstones-grainstones* e incluso *rudstones*. Los oncoides presentan en general tamaños de entre < 1mm a 2-3 mm.

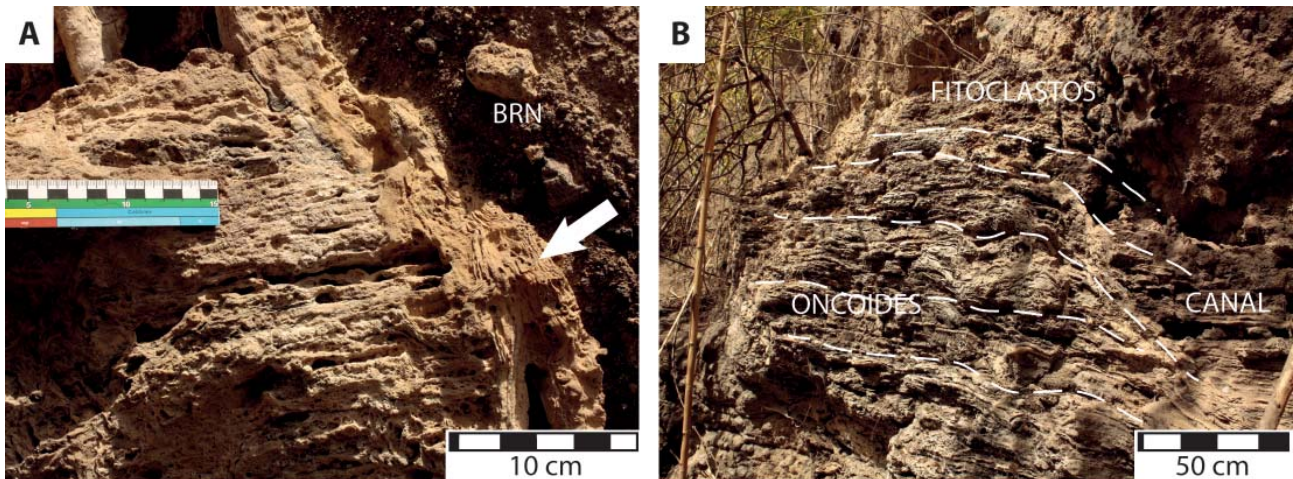


Figura 4.4. Afloramiento proximal de El Pozo: A. *Boundstone* de tallos colgantes (flecha), que lateralmente pasa a depósitos laminados, en el extremo Norte del afloramiento de El Pozo (BRN: Brecha Roque Nublo). B. Depósitos oncolíticos alternando con estromatolitos y fitoclastos, formando cuerpos cuneiformes que se acuñan pasando a morfologías canaliformes (a la derecha de la imagen), en el extremo Sur del afloramiento de El Pozo.

Por encima se encuentran 1.4 m de *packstones-grainstones* de oncoides alternando con *boundstones* estromatolíticos finos, formando paquetes de 3 a 15 cm de espesor. El conjunto es granocreciente y estratocreciente. Estos paquetes pasan lateralmente, con frecuencia, a *wackestones-packstones* fitoclásticos.

A techo se encuentran 20-30 cm de *rudstones* de plaquetas y fitoclásticos, con porosidad abundante y de tamaño centimétrico, con *boundstones* estromatolíticos intercalados.

*Interpretación:* La parte N del afloramiento (Figura 4.3, columna 1) representa un subambiente donde se produce un represamiento de agua y su salida ladera abajo. El desarrollo de *rudstones* de plaquetas sugiere la existencia de condiciones de baja energía o agua estancada y condiciones de evaporación, al menos durante algún tiempo (estacional). Esto implica que necesariamente existió una barrera que estaría representada por los *rudstones* de fitoclastos y los *packstones-grainstones* de oncoides (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). La poza que quedaba detrás de la barrera desaguaba por el borde norte como parece indicar el *boundstone* de tallos colgantes con cubiertas que se observa recubriendo las facies anteriores y pasando lateralmente a ellas. En la parte sur (Fig. 4.3, columna 2), el desarrollo de oncoides podría indicar la existencia de pozas con flujo de agua de relativamente alta energía, y en consecuencia de sus correspondientes barreras. La alternancia de los depósitos de oncoides y estromatolitos laminares sugiere que las condiciones de flujo o velocidad del agua cambiaban probablemente de forma



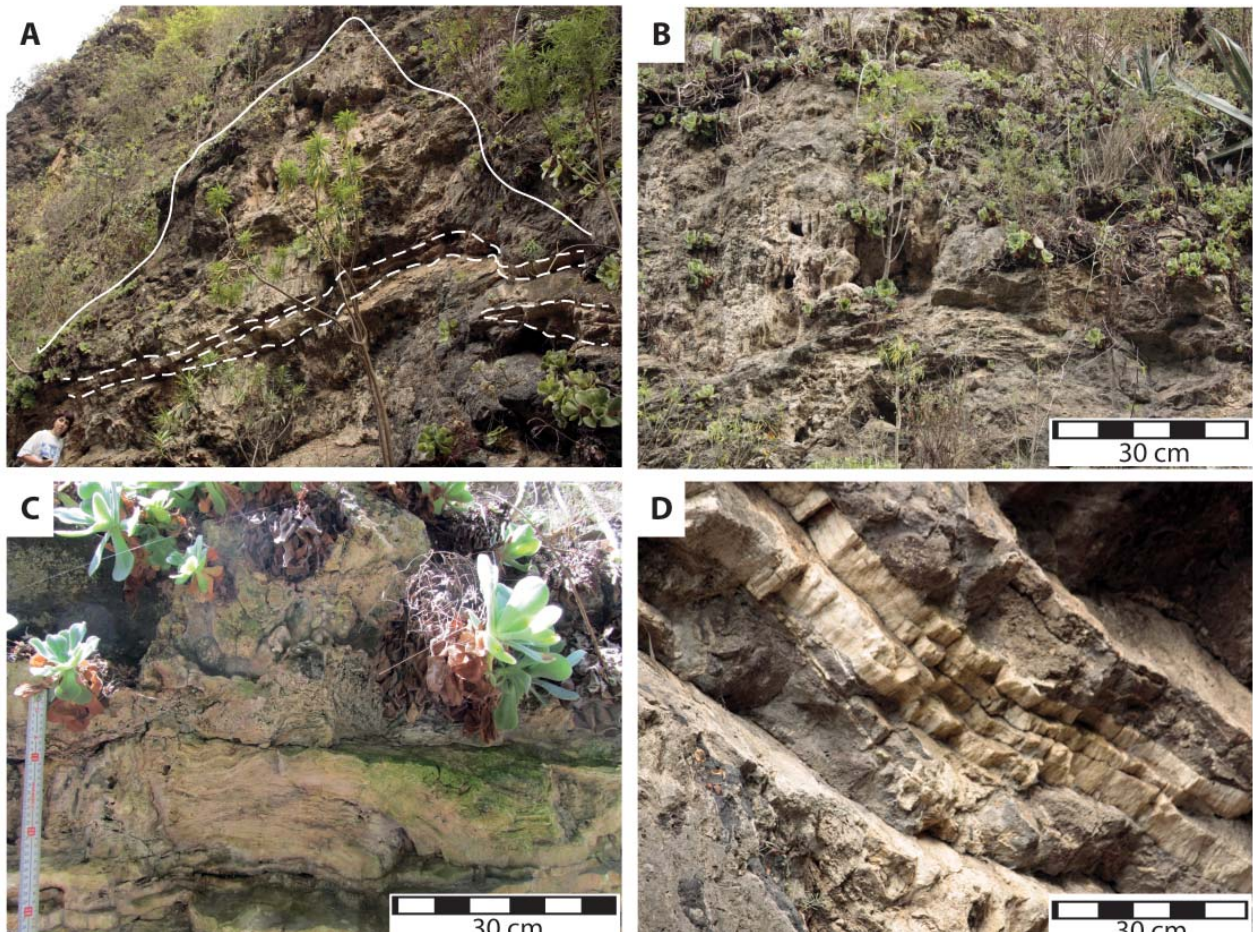


Figura 4.5. Afloramiento proximal 3: A. Depósito proximal sobre una ladera de alta pendiente, siendo apreciable la morfología triangular (línea continua), así como fracturas cementadas (líneas discontinuas) que cortan el depósito y el sustrato. B. Encostramientos en la pendiente y formas verticales (espeleotemas/*boundstones* de tallos colgantes). C. Laminación crenulada formada por una alternancia de láminas de dendritas y estromatolíticas en zona basal del afloramiento. D. Sucesivas costras cristalinas desarrolladas en el sustrato, mostrando una fuerte inclinación hacia el eje del barranco.

estacional. El hecho de que la secuencia sea granocreciente podría sugerir o bien la progradación del sistema poza-barrera, o bien el incremento en profundidad (lámina de agua) de la poza debido a la agradación de la barrera. Las facies fitoclásticas y de plaquetas que se encuentran a techo sugieren el cambio hacia condiciones de menor energía (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

En conjunto el sistema consistió en pozas y barreras con diferentes condiciones de energía, que desaguaban ladera abajo produciendo costras inclinadas en las pendientes. El agua provenía de algún punto por encima del depósito, como demuestra la costra carbonática que se encuentra en el borde septentrional del afloramiento, fuera de la oquedad. No obstante, no se puede descartar que también hubiera aporte de agua *in situ*. El depósito de El Pozo se formó en relación a una fractura, pero no se

observan signos de movimiento de la misma ni durante ni después de la formación del depósito. La presencia de dos cavidades generadas en los carbonatos de la parte norte del afloramiento sugiere la actuación de procesos de disolución y colapso. La cavidad superior presenta, por un lado, el desarrollo de un suelo arcilloso sugiriendo un cierto lapso de tiempo de interrupción en la sedimentación, pero también espeleotemas y costras rellenando la cavidad generada, lo que sugiere la posterior reactivación del sistema. Por el contrario, la cavidad inferior no presenta ni encostramientos ni espeleotemas, sugiriendo que esta cavidad se formó más recientemente y tras el fin de la actividad del sistema.

El afloramiento 3: Se encuentra aguas abajo del anterior afloramiento, en la ladera occidental, a lo largo de un estrechamiento del barranco (Fig. 4.2). Se centra la atención aquí sobre los depósitos que se encuentran en el punto situado más aguas arriba del mencionado estrechamiento del barranco, es decir, al comienzo de dicho sector.

El afloramiento consiste en un depósito cuyo punto más alto se sitúa a unos 15 m sobre el nivel del cauce actual, y su punto más bajo se encuentra a unos 3-5 m respecto del mismo nivel. La mayor parte del depósito se asienta sobre la brecha volcánica (BRN), pero la base se apoya también sobre la lava de fondo de barranco. El depósito presenta una morfología triangular o en abanico relativamente bien preservada (Fig. 4.5A), estando la parte superior, más estrecha, dominada por la presencia de espeleotemas y *boundstones* de tallos colgantes con cubiertas (Fig. 4.5B), y la parte inferior, mucho más ancha, que se encuentra erosionada y presenta *boundstones* de estromatolitos laminares y dendritas (*shrubs*), *packstones* de ooides y burbujas con cubiertas, y *rudstones* fitoclásticos y de plaquetas (Fig. 4.5C). Son característicos de este afloramiento los espeleotemas con morfologías esferoidales o botrioidales con envueltas compuestas por dendritas de color anaranjado, o por cristales de aragonito. Tanto la base del depósito como el sustrato volcánico circundante presentan fracturas horizontales que se encuentran cementadas por carbonatos cristalinos primarios (Fig. 4.5D). Estas fracturas horizontales se corresponden con la parte inferior visible de fracturas que presentan inclinaciones de hasta 50-60° hacia el eje del barranco (Fig. 4.5D). Se observan fracturas (y sus costras cristalinas) cortadas a su vez por otras fracturas que desarrollan posteriormente sus costras cristalinas primarias. Depósitos con morfologías semejantes se observan en otros puntos del barranco, en laderas con pendientes altas.

*Interpretación:* Este afloramiento presenta una morfología en abanico. Las facies son típicas de pendientes relativamente altas a verticales, como los *boundstones*



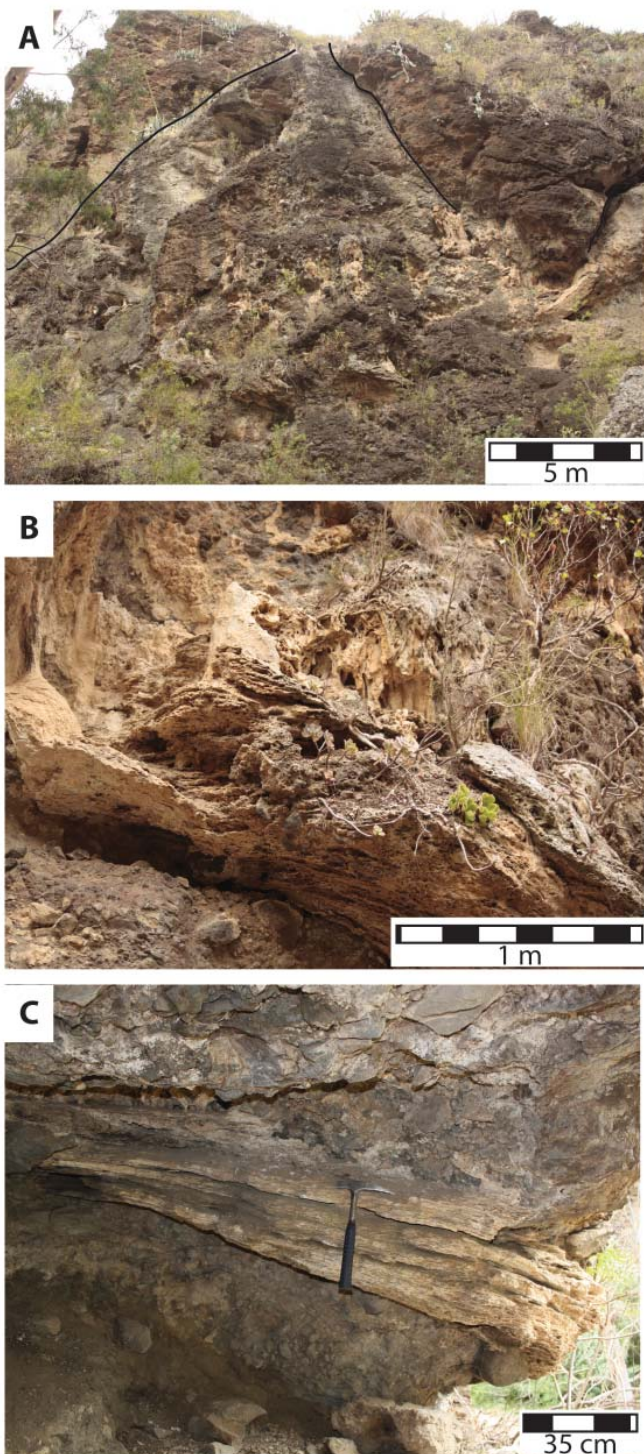


Figura 4.6. Afloramiento proximal de El Merendero: A. Vista general del afloramiento donde son apreciables las fracturas (línea continua) y los depósitos carbonáticos relacionados con estas. B. Montículo de carbonato desarrollado sobre un escalón de la ladera. En segundo término se observan tallos colgantes con cubiertas. C. Oquedad en el sustrato volcánico (BRN) donde se observan carbonatos laminares con morfología en cuña con su mayor espesor hacia la abertura.

estromatolíticos y de tallos colgantes con cubiertas, o los espeleotemas, indicando la presencia de cascadas y zonas de pendiente. Hacia la base por el contrario, aparecen facies como *rudstones* de oncoides, o de plaquetas, y facies fitoclásticas, que indican la existencia de pequeñas pozas y barreras (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Este depósito se encuentra relacionado con la fracturación, que en este punto del barranco fue activa durante el período de formación de los depósitos, afectando tanto al sustrato volcánico como al travertino y quedando cementadas posteriormente (e inmediatamente) por costras de cristales fibrosos-aciculares.

Afloramiento de El Merendero: Se sitúa a lo largo de un tramo de unos

30 m de la ladera occidental, hacia el final de la zona superior del área de estudio (Fig. 4.2). En este punto el barranco presenta una hoz y por tanto cambia localmente la dirección del mismo, por lo que el afloramiento presenta una dirección aproximada E-O. Los depósitos aparecen relacionados con fracturas, a alturas de entre más de 15 m hasta unos 2-3 m por encima del cauce actual (Fig. 4.6A). Son comunes los encostramientos finos de carbonato en zonas de alta pendiente así como los

espeleotemas de pequeño tamaño (Fig. 4.6). En zonas con menores pendientes se observan cuerpos inclinados que pasan a morfologías en montículo que desarrollan barreras y tramos en pendiente aguas abajo de estas (Fig. 4.6B). Se observan menos frecuentemente cuerpos canaliformes de tamaños decimétricos. La parte más alta de este afloramiento presenta alternancias entre *rudstones* fitoclásticos, *rudstones* de plaquetas y *boundstones* estromatolíticos y/o de algas, mientras que en la parte más baja se observan *rudstones* fitoclásticos y *boundstones* de tallos con cubiertas.

A unos 10 metros por encima del cauce actual se encuentra una oquedad actualmente abierta hacia el barranco, desarrollada en la brecha volcánica. En esta cavidad se encuentra un cuerpo cuneiforme formado por cuatro estratos que aumentan de espesor, desde pocos centímetros hasta unos 15-20 cm, hacia la boca de la cavidad (Fig. 4.6C). Estos estratos están compuestos por *rudstones* de plaquetas y fitoclastos, principalmente hojas, pero también se encuentran texturas cristalinas.

*Interpretación:* Si bien en este afloramiento se observan abundantes espeleotemas y encostramientos en zonas de muy alta pendiente, la existencia de escalones, repisas y entrantes permite el desarrollo de depósitos con morfologías en montículo que contienen facies de plaqueta o fitoclásticas, que implican la presencia de pozas, y el desarrollo de barreras y cascadas (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). En el caso de la cueva, las facies observadas (plaquetas, fitoclastos, estromatolitos) y la morfología en cuña con el mayor espesor hacia la boca de la oquedad sugieren la existencia de un subambiente de poza, probablemente alimentado por agua que surgía dentro de la misma oquedad, en condiciones de baja energía y probablemente de evaporación, al menos durante ciertos períodos de tiempo. Por tanto, necesariamente tenía que existir algún tipo de obstáculo o barrera, que actualmente no se observa. El depósito aparece fosilizando varias fracturas, las cuales no parecen haber tenido actividad ni durante ni después de la formación de los carbonatos y serían por tanto previas.

#### 4.2.1.2. Los depósitos medios (fluviales)

Se encuentran en general entre 5 y 10 m sobre el nivel del cauce actual, aunque en algunos casos esta diferencia de cota puede ser en parte consecuencia del desplome de tubos de la lava de fondo de barranco. Su extensión a lo largo del barranco es algo inferior a la de los depósitos proximales, apareciendo el primer depósito en posición fluvial unos 500 m aguas abajo de los primeros depósitos de tipo colgado (*perched*) y encontrándose los últimos depósitos fluviales en la zona del balneario unos 600 m aguas



arriba de los últimos depósitos proximales (Fig. 4.2). Son frecuentes las geometrías verticales y en montículo relacionadas con subambientes de cascada y clinoformas planares y escalonadas en zonas de pendiente. Morfologías cuneiformes y canaliformes aparecen principalmente relacionadas con subambientes de poza.

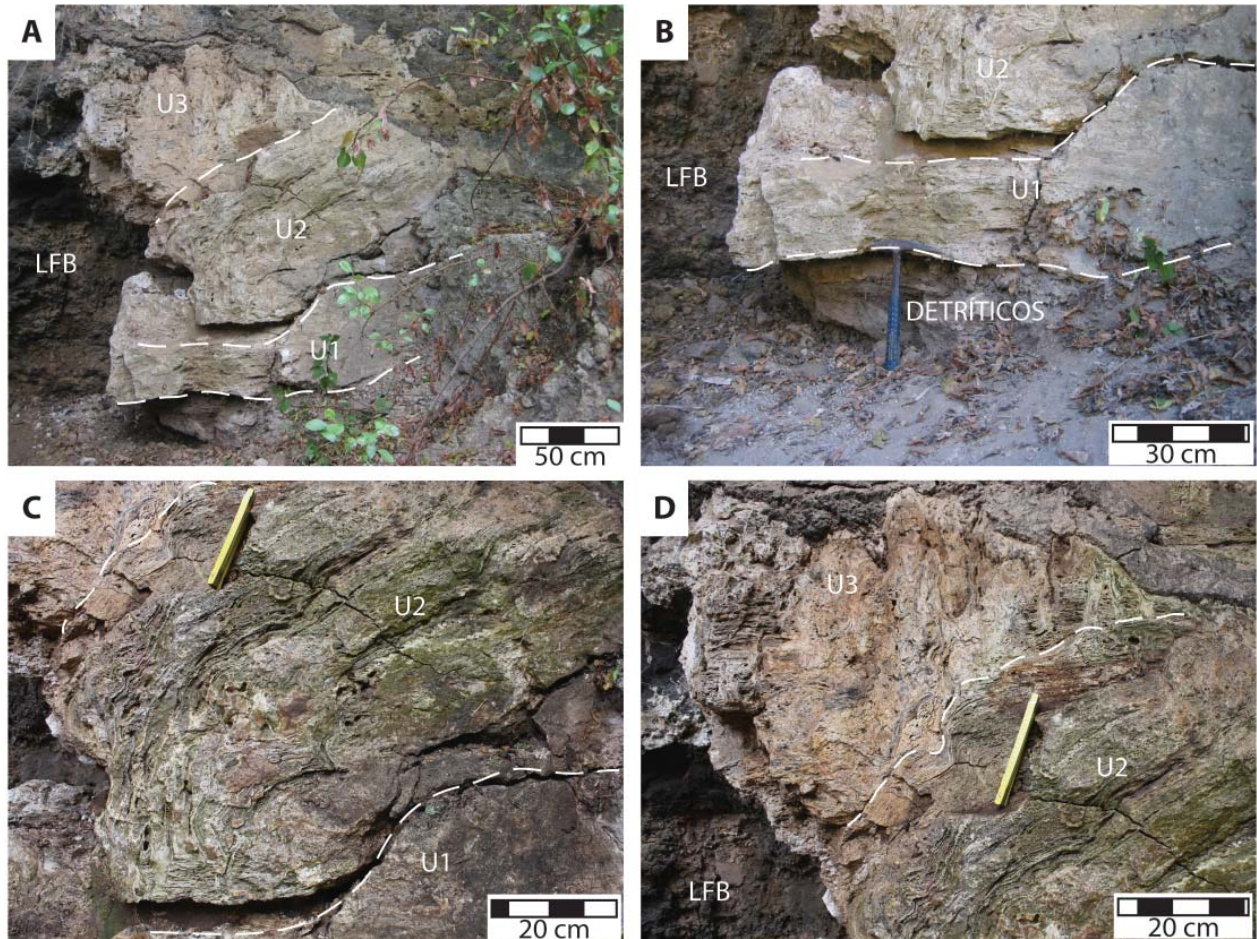


Figura 4.7. Afloramiento medio 2: A. Vista general del afloramiento, con las tres unidades sedimentarias señaladas U1 a U3 (LFB: lava de fondo de barranco). B. Parte basal del depósito compuesta por material detrítico, por encima del cual se depositó una capa tabular de carbonato (Unidad 1). C. Parte media del depósito formada por capas inclinadas (Unidad 2). D. Parte superior del afloramiento (Unidad 3), mal preservada, y que consiste en espeleotemas de cascada situados por encima y más aguas abajo que los de la unidad anterior.

Se han seleccionado 3 afloramientos con buena preservación (afloramientos 2, 1 y La Presilla), situados en posición fluvial, en la zona superior del área de estudio (Fig. 4.2), que se describen e interpretan a continuación.

Afloramiento 2: Se sitúa en la margen oriental, inmediatamente aguas abajo de la zona donde el barranco sufre un fuerte estrechamiento (por debajo del afloramiento proximal 3) (Fig. 4.2). Se encuentra a unos 2.5-3.0 m por encima del nivel del cauce actual, sobre la lava de fondo de barranco. El depósito está incidido y, adosado a él y

3 m aguas abajo, se encuentran dos depósitos de brecha, con fragmentos angulosos de materiales volcánicos y carbonatos, cementados por carbonatos.

El afloramiento está formado por un depósito tabular suavemente inclinado en la dirección del barranco, sobre el cual se dispone discordante un montículo compuesto por clinoformas, y por encima de este, en discordancia erosiva, una masa de carbonato cuya morfología no se encuentra preservada (Fig. 4.7A). Al estar estos cuerpos sedimentarios separados por discontinuidades, se han definido tres unidades sedimentarias para este depósito: U1, U2 y U3.

La U1 es un depósito con morfología tabular de unos 35-40 cm de potencia depositado sobre una base clástica de grano fino y color negro, relativamente bien cementada. Esta unidad contiene *boundstones* estromatolíticos y de algas, *wackestones-packstones* de burbujas con cubiertas y de oncoides, aunque la textura primaria se puede encontrar fuertemente modificada (Fig. 4.7B).

La U2 consiste en un montículo de 1.5 m de potencia, compuesto por capas inclinadas de distintas morfologías y que presentan un patrón progradante. Está formada por *boundstones* estromatolíticos y de dendritas, y *rudstones* de plaquetas (Fig. 4.7C).

La U3 aparece en discordancia erosiva sobre la anterior y consiste en *boundstones* estromatolíticos laminares, *grainstone-rudstone* de oncoides y espeleotemas. Esta capa de carbonatos se encuentra por encima y adelantada (aguas abajo) respecto a la unidad anterior (Fig. 4.7D).

*Interpretación:* La U1 se corresponde con sedimentación en un tramo fluvial en pendiente. La U2 representa facies de cascada o de barrera-cascada con poza aguas arriba. La U3 representa tanto facies de cascada (incluso cueva de cascada) y poza, sugiriendo la progradación de una cascada sobre una poza situada inmediatamente aguas abajo. La tendencia del conjunto es progradante con agradación (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014), como sugiere la disposición de las distintas unidades.

Afloramiento 1: Se encuentra situado a unos 50 m aguas abajo del afloramiento 2 (Fig. 4.2) sobre la lava de fondo de barranco y en un hueco o entrante en la brecha Roque Nublo (BRN), a unos 2 m por encima del nivel del cauce actual. El afloramiento está pobremente preservado, presentando un espesor máximo de 1.5 m. En la base aparecen depósitos detríticos cementados por carbonatos, siendo unas veces brecha y otras arena (Fig. 4.8A). Los carbonatos presentan aspecto pulverulento y masivo (Fig. 4.8A), o bien están laminados (Fig. 4.8B). Las facies más comunes son *boundstones*



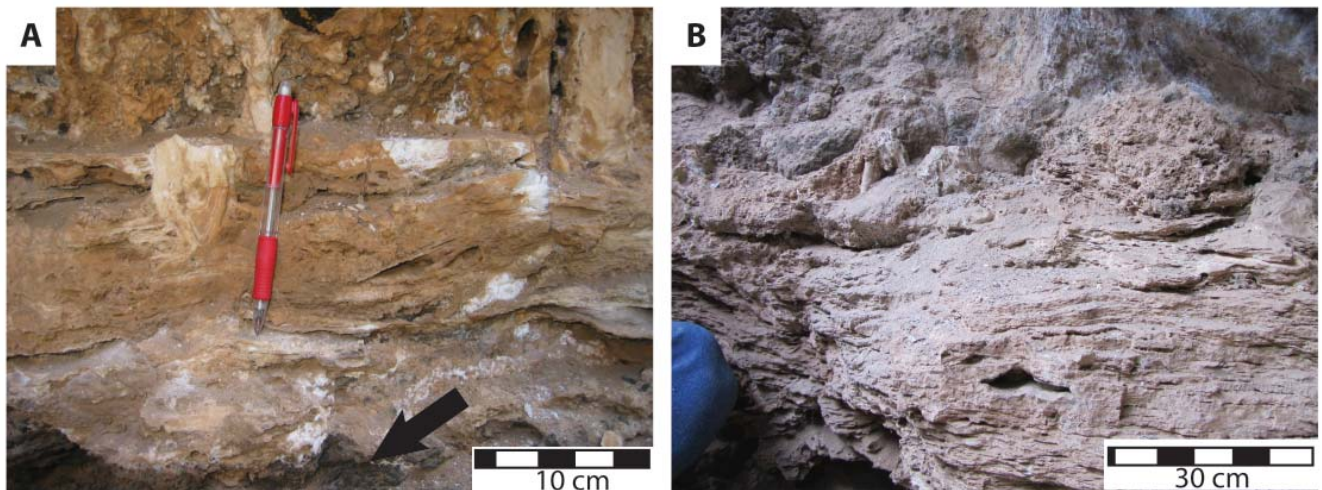


Figura 4.8. Afloramiento medio 1: A. Detalle de la base del depósito formada por un depósito clástico cementado por carbonato (flecha), por encima del cual se encuentra una capa de un carbonato pulverulento y sobre este (bolígrafo) un carbonato laminado con textura cristalina. B. Depósitos laminares con tallos con cubiertas a techo, en la parte superior del afloramiento.

estromatolíticos laminares y de dendritas, *rudstones* de plaquetas, facies cristalinas primarias (dendríticas y espeleotemas) y *boundstones* de tallos con cubiertas, estos últimos a techo del depósito.

*Interpretación:* Las facies encontradas sugieren ambientes de poza (plaquetas) o en general zonas someras o de ribera (tallos con cubiertas). Por otro lado, las facies cristalinas primarias compuestas por dendritas son características de flujo rápido de agua, por lo que podría sugerir la presencia de un subambiente de cascada, al cual también podrían pertenecer los espeleotemas (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

Afloramiento de La Presilla: Se sitúa en la margen oriental, aguas abajo de El Merendero, pero antes de llegar al balneario abandonado (Fig. 4.2). Su base se encuentra a unos 2 m por encima del cauce actual, alcanza una potencia de 4.0 a 4.5 m y se dispone aproximadamente en paralelo al cauce actual. El perfil de la ladera oriental del barranco en este punto muestra una concavidad con forma tubular que da lugar a un saliente o extraplomo inmediatamente por encima. La morfología del depósito es de cuña, con la parte de mayor espesor situada hacia aguas abajo (Fig. 4.9A). Se desarrolla sobre una superficie escalonada sobre la BRN, aunque sobre esta se observan retazos de la lava de fondo de barranco así como acumulaciones detríticas. Se observan varias discontinuidades de carácter erosivo que permiten definir tres unidades sedimentarias (U1, U2 y U3) para este depósito. Dentro de cada unidad se observan varias discordancias internas y discontinuidades de menor orden. Por encima del depósito y en contacto con él en su parte superior se encuentra un



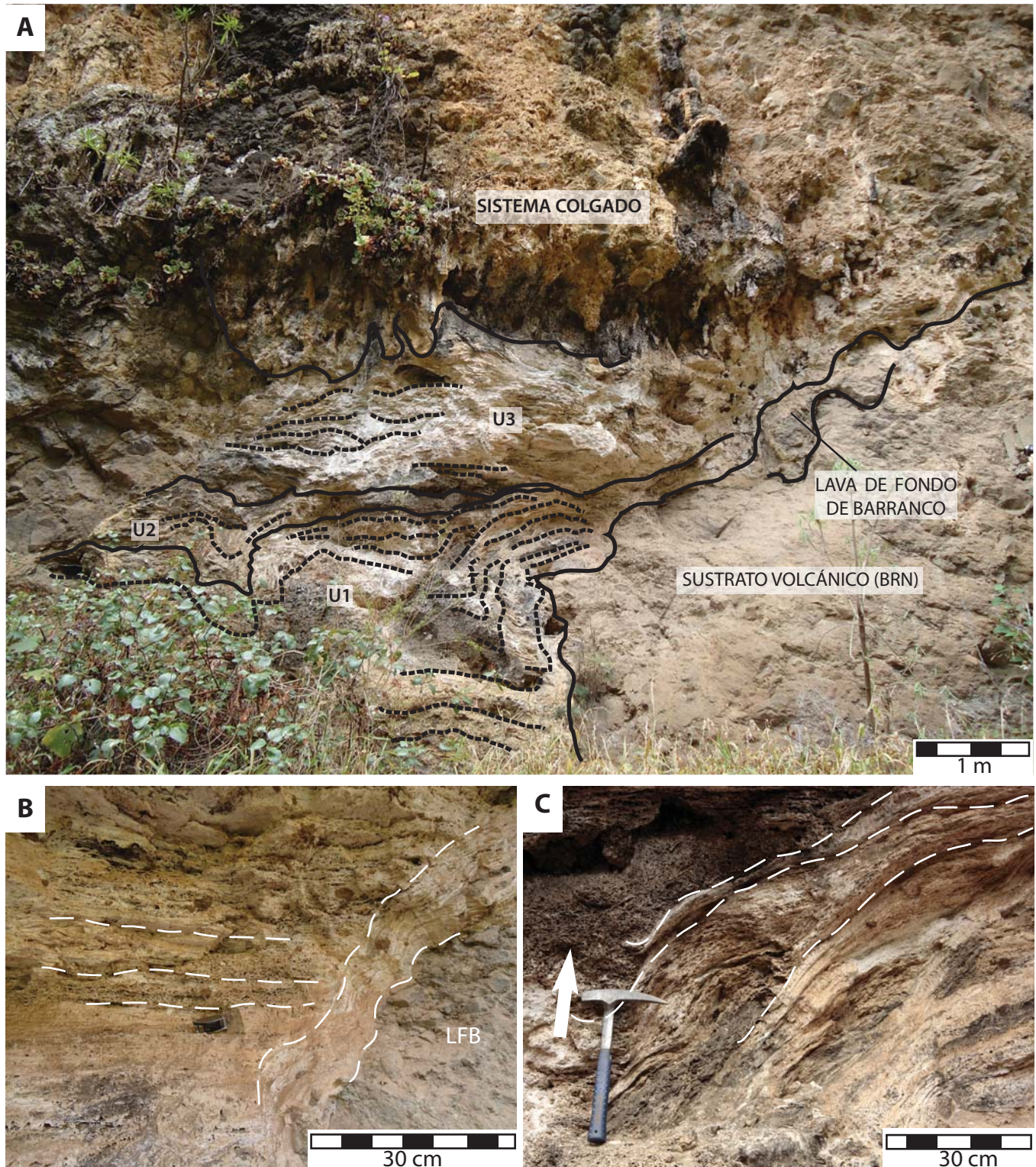


Figura 4.9. Afloramiento medio de La Presilla: A. Vista general del depósito donde se han señalado tres unidades sedimentarias (líneas continuas) y algunas capas dentro de estas (líneas discontinuas), así como un depósito colgado situado por encima. B. Base del depósito con un cuerpo de carbonato laminado y denso recubriendo el sustrato clástico y la lava de fondo de barranco, así como el *onlap* que forman las sucesivas capas sobre el carbonato basal. C. Capas inclinadas (líneas discontinuas) de una cascada que acaban en un montículo de carbonato muy poroso y bioturbado.



depósito colgado consistente en un encostramiento fino sobre la pendiente de la ladera y en espeleotemas colgando del saliente de la ladera. En esta misma ladera y unos metros aguas abajo, se observan otros depósitos colgados que llegan hasta el fondo del barranco. Estos depósitos muestran morfologías en abanico y, también escalonadas o aterrazadas, con direcciones de flujo del agua aproximadamente perpendiculares al eje del barranco.

La U1 se deposita directamente sobre la superficie erosiva del fondo del barranco (Fig. 4.9B). Está compuesta por clinoformas que evolucionan verticalmente a montículos y que pasan aguas abajo a capas horizontales y montículos de pequeño tamaño, que a su vez pasan aguas abajo a morfologías en montículo con espeleotemas y depósitos horizontales al pie de estos (Fig. 4.9C). En el contacto con el sustrato volcánico se encuentran *grainstones-rudstones* de oncoides con *boundstones* de dendritas (*shrubs*) en los rellanos de los escalones, y *boundstones* estromatolíticos laminares por encima adaptándose a la morfología escalonada. Por encima y en relación de *onlap* (Fig. 4.9A, B) se apilan clinoformas consistentes en *boundstones* estromatolíticos laminares, ocasionalmente con alta porosidad debida a bioturbación horizontal. Excepcionalmente se encuentran *rudstones* de plaquetas. Las capas horizontales y montículos que aparecen al pie de las clinoformas son *boundstones* estromatolíticos laminares fuertemente bioturbados, con tubos predominantemente verticales de unos 3-5 mm de diámetro y hasta 5 cm de longitud. También pueden encontrarse *rudstones* fitoclásticos en esta misma posición. Los montículos con espeleotemas consisten también en *boundstones* estromatolíticos laminares. El conjunto es un sistema escalonado o aterrazado, con progradación (y agradación) de clinoformas y montículos con espeleotemas. A techo se encuentra una discontinuidad erosiva importante.

La U2 se adapta a la morfología erosiva previa y consiste en montículos de *boundstones* estromatolíticos laminares con abundante bioturbación vertical, que pasa aguas abajo a capas inclinadas de *boundstones* estromatolíticos laminares y de algas, y excepcionalmente *rudstones* de plaquetas, que conforman morfologías en montículo, y que parecen presentar una dirección de flujo del agua un poco más oblicua con respecto al eje del barranco que la unidad anterior. En conjunto esta unidad parece presentar una morfología sigmoidal, con la mayor potencia en las capas inclinadas, que serían progradantes. A techo presenta una importante discontinuidad erosiva.

La U3 se adapta a la morfología erosiva previa. Consiste fundamentalmente en capas inclinadas y morfologías en montículo, formadas por *boundstones* estromatolíticos laminares, de dendritas y *rudstones* de plaquetas. La orientación de las capas

inclinadas indica direcciones de flujo relativamente más oblicuas con respecto al eje del barranco que las de la unidad previa. En conjunto esta unidad presenta una morfología sigmoidal o en montículo, progradante, pero sobre todo fuertemente agradante. Los montículos situados en el techo de la unidad se encuentran en contacto y parcialmente cubiertos por los espeleotemas pertenecientes al sistema colgado. Si bien los espeleotemas parecen posteriores a los depósitos del techo del sistema fluvial, dichos depósitos podrían pertenecer al sistema colgado, no siendo posible precisar con exactitud su pertenencia a uno u otro. En el caso de los depósitos colgados adyacentes al depósito descrito, se observan morfologías en abanico que indican direcciones de flujo del agua más o menos perpendiculares con respecto al eje del barranco.

*Interpretación:* El depósito se formó en un contexto fluvial, sobre un desnivel escalonado en el fondo del barranco. En conjunto, el depósito es una cuña de carbonatos depositada en un escalón del cauce, formada en varios estadios que incluyen erosión (Arenas et al., 2014). La U1 representa un sistema escalonado o aterrazado formado por una sucesión de cascadas y pozas. Las U2 y U3 por el contrario presentan una morfología sigmoidal adaptándose a la existencia de un solo escalón o salto vertical. Las unidades están limitadas por discontinuidades erosivas indicando la existencia de eventos erosivos de cierta magnitud, o bien períodos de interrupción sedimentaria dominados por la erosión. Las cascadas de la U1, y las U2 y U3 presentan patrones de progradación con agradación en mayor o menor medida.

La bioturbación observada podría pertenecer a larvas de insectos, similares a la producida por las larvas acuáticas de los tricópteros (*caddysfly*) (Drysdale, 1999). La bioturbación es muy importante en la U1, disminuyendo su importancia en las unidades U2 y U3. Este hecho podría estar en relación con la abundancia de subambientes de baja energía en la U1 y la menor presencia de estos subambientes en las sucesivas unidades. El cambio desde bioturbaciones horizontales en facies de alta pendiente, a bioturbaciones verticales en facies de baja pendiente podría estar en relación con la tasa de agradación. Esta tasa sería mayor en las pozas, por lo que los organismos (larvas de insectos) crean estructuras verticales para mantenerse a la distancia idónea de la superficie, mientras que en las cascadas la agradación sería inferior. Esto implica la existencia de un patrón de mayor agradación en las pozas y mayor progradación en las cascadas, aplicable para la U1 y, en menor medida, para la U2.

Las mayores potencias en depósitos medios se observan, en general, en relación con depósitos de cascada y barrera-cascada. Estos depósitos se generan en escalones, saltos y fuertes desniveles en general, y presentan morfologías dómicas a sigmoidales-

cuneiformes (Arenas et al., 2014; Della Porta et al., 2015). La corta extensión de los depósitos medios sugiere que el salto de los escalones era relativamente importante (Arenas et al., 2014).

#### 4.2.1.3. Los depósitos distales (fluviales)

Sus bases se encuentran desde unos metros aguas abajo del fin de la distribución de los depósitos proximales, hasta el límite final del área de estudio, al Norte. Se encuentran a cotas que oscilan entre 1 y 2 m por encima del cauce actual o al mismo nivel de éste sobre la lava de fondo de barranco. Se observan morfologías canaliformes y lenticulares principalmente en relación con subambientes de canal, así como morfologías en montículo y algún elemento vertical en relación con barreras y cascadas.

Se han seleccionado los dos afloramientos mejor preservados y de mayor potencia de la parte inferior del área de estudio, El Muro y El Horno, que se describen a continuación.

Afloramiento de El Muro: Se encuentra situado en la margen occidental (Fig. 4.2). La base de este depósito se encuentra a la altura del cauce actual sobre la lava de fondo de barranco. Este depósito constituye el muro de una vivienda particular, por lo que el acceso hasta el mismo así como el muestreo están fuertemente restringidos. Este afloramiento consiste en 3 cuerpos o estratos de aproximadamente 1.5 m cada uno inclinados en el mismo sentido del barranco, alcanzándose los 4.0 a 4.5 m de potencia total. El estrato inferior está cubierto por mortero, aunque es posible ver a través de un desconchón en el mismo, que se trata de carbonatos del mismo estilo que los otros dos cuerpos suprayacentes. Los estratos están separados por dos discontinuidades muy claras. Por tanto es posible distinguir tres unidades (U1, U2 y U3) en este punto. Las facies que se observan son principalmente *rudstones* oncolíticos, y fitoclásticos o de fragmentos de tallos con cubiertas, encontrándose abundantes erosiones, de menor entidad que los límites entre unidades, posteriormente rellenas dentro de cada unidad.

*Interpretación:* Las facies observadas así como la presencia de cicatrices erosivas posteriormente rellenas dentro de cada unidad sugieren un ambiente tractivo, de canal fluvial en una pendiente relativamente alta (Arenas-Abad et al., 2010; Arenas et al., 2013). La presencia de tres estratos netamente separados por discontinuidades sugiere la existencia de eventos erosivos de cierta magnitud, o bien períodos de no sedimentación.



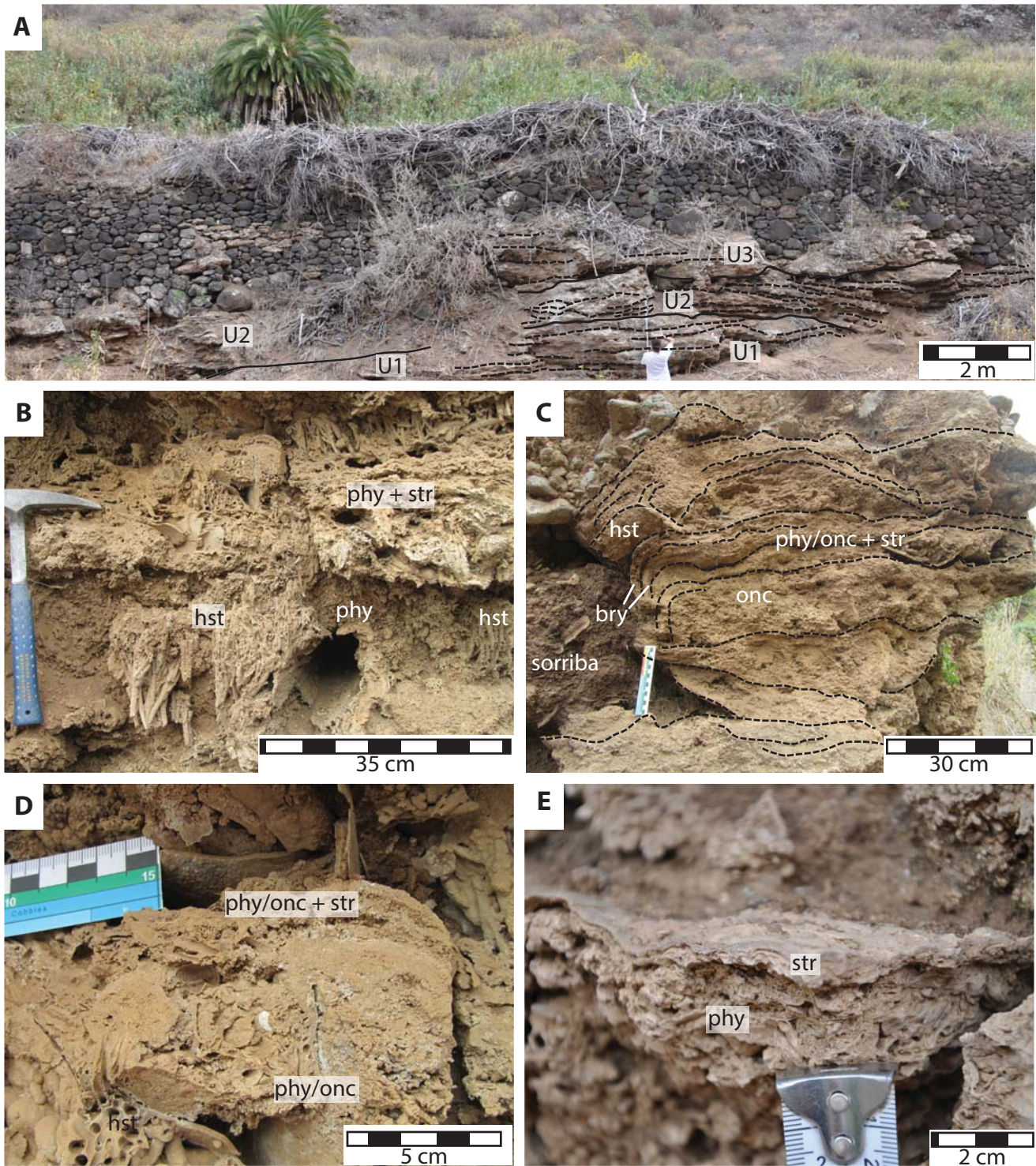


Figura 4.10. Afloramiento distal de El Horno: A. Vista general del afloramiento, con las unidades sedimentarias U1 a U3 separadas por líneas continuas, así como distintos cuerpos sedimentarios dentro de cada unidad (líneas discontinuas). Sobre el afloramiento se observa un muro, que soporta un campo de labor obtenido mediante el relleno con materiales arenosos (sorriba). B. Pequeños montículos fitoclásticos-intraclásticos-oncolíticos junto con *boundstones* de tallos colgantes con cubiertas. C. Depósito oncolítico-intraclástico alternando con estromatolitos, que lateralmente (izquierda de la imagen) pasa a *boundstones* briofíticos con morfologías hemidómicas y que a techo desarrolla *boundstones* de tallos colgantes. Se observa el relleno de sorriba. D. Acumulación de fitoclastos y sobre estos, capas laminares fitoclásticas (-oncolíticas) encostradas por estromatolitos, dando una morfología cómica. E. Detalle de una capa fitoclástica a intraclástica, con un encostramiento laminar estromatolítico a techo. (phy: fitoclastos; onc: oncoloides; str: estromatolitos; hst: tallos colgantes; bry: briofitas).

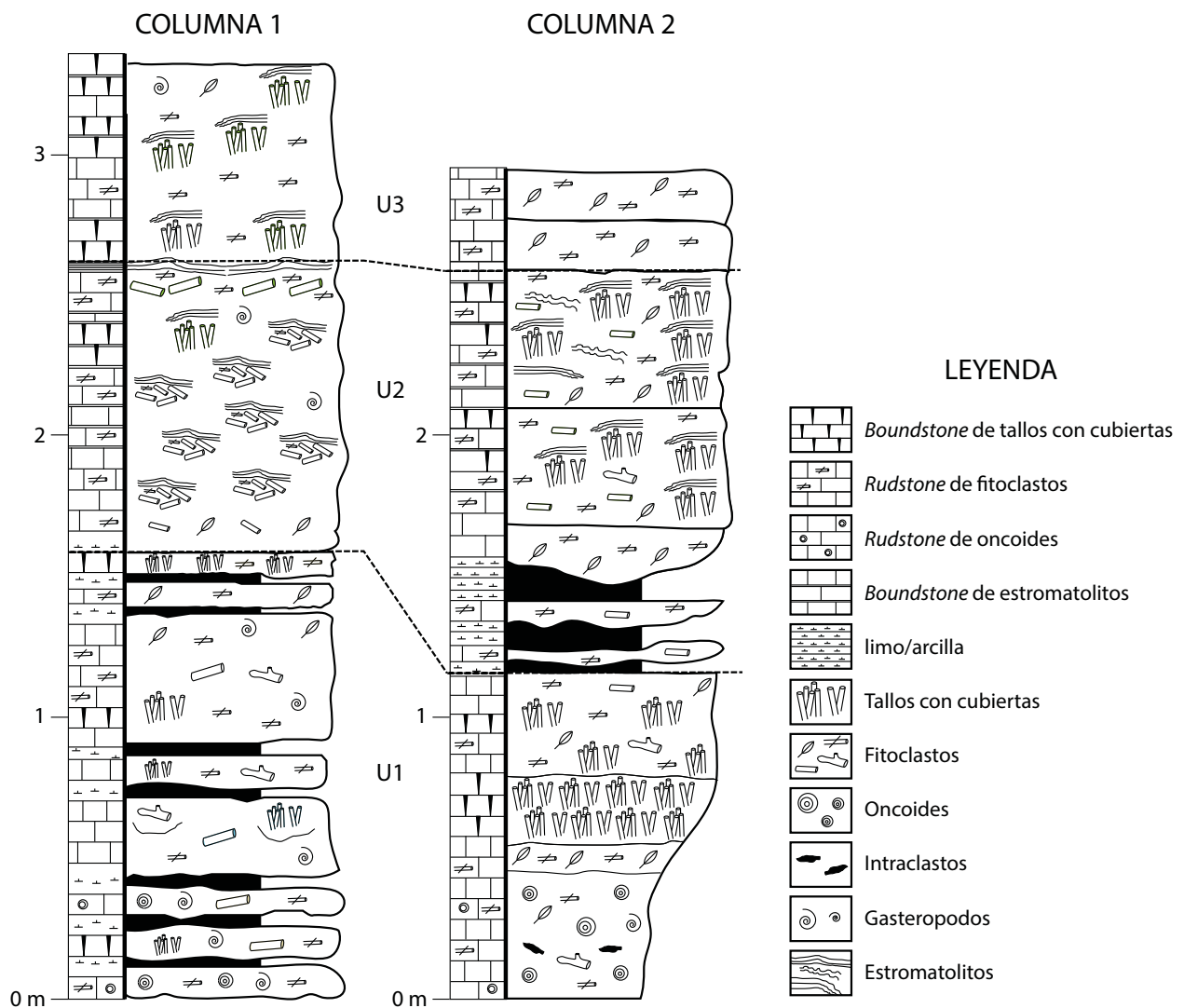


Figura 4.11. Columnas estratigráficas del afloramiento distal de El Horno, con las unidades U1 a U3 señaladas en ambos casos. La columna 1 se sitúa en el extremo Norte del afloramiento, mientras que la columna 2 se sitúa en la zona central.

**Afloramiento de El Horno:** Se encuentra hacia la parte final del área de estudio (Fig. 4.2), en la margen oriental. Es un afloramiento de unos 30 m de longitud y 3.5 m de potencia máxima (Fig. 4.10A). No se observa el contacto con la lava de fondo de barranco, aunque esta se encuentra a 1 m por debajo de la base (visible) del depósito en el centro del barranco. Se observan dos discontinuidades que permiten individualizar tres unidades sedimentarias (U1, U2 y U3) para este depósito (Fig. 4.10A).

La U1 presenta un espesor máximo visible de aproximadamente 1 m. La base se encuentra cubierta si bien la lava de fondo de barranco aparece en las proximidades a menos de 0.5 m por debajo del afloramiento. Esta unidad está formada por estratos de espesor centimétrico y muy variable, bases y techos ondulados y disposición



subhorizontal. La base visible de la unidad consiste en carbonatos de morfología y espesor irregular con limos intercalados (Fig. 4.11). Los carbonatos son *rudstones* fitoclásticos y oncolíticos, y también *rudstones* de fragmentos de tallos con cubiertas, *boundstones* de tallos con cubiertas y de algas. Por encima se observan 2 o 3 estratos (varía a lo largo del afloramiento) más compactos, de espesor centimétrico variable compuestos por *rudstones* oncolíticos, fitoclásticos y que lateralmente pasan a *boundstones* de tallos con cubiertas y también *boundstones* estromatolíticos laminares. A techo se observa una cicatriz erosiva limitando la unidad.

La U2 se sitúa por encima de la anterior disconforme (Figs. 4.10A, 4.11). Presenta cuerpos con morfología en montículo con el flanco de aguas arriba más largo y de menor pendiente que el de abajo, compuestas por el apilamiento de capas de espesor irregular, morfología sigmoidal y bases y techos ondulados. Estas capas consisten en *rudstones* de oncoides y *boundstones* estromatolíticos laminares. Lateralmente pueden pasar a *boundstones* de tallos (frecuentemente colgantes) con cubiertas (Fig. 4.10B). En el extremo S del afloramiento se encuentra un depósito con morfología en montículo compuesto por *rudstones* de oncoides alternando con estromatolitos en láminas irregulares de pocos centímetros de espesor, que lateralmente pasan a costras hemidómicas de *boundstones* briofíticos (Fig. 4.10C). A techo se observa una cicatriz erosiva que trunca las clinoformas que componen los montículos.

La U3 consiste en una sucesión de S a N, de montículos con morfología cómica y surcos entre ellos (Fig. 4.10A). Las facies son fundamentalmente *rudstones* de oncoides alternando con *boundstones* estromatolíticos laminares densos, y porosos (Fig. 4.10D, E).

El depósito de El Horno se acuña hacia el Norte, para inmediatamente aguas abajo pasar a tener espesores inferiores a 0.5 m, facies fitoclásticas y estromatolíticas y presentar bases detríticas o situarse sobre la lava de fondo de barranco.

*Interpretación:* En la U1 las facies observadas representan subambientes palustres y de ribera fluvial (*rudstones* de tallos con cubiertas, de oncoides, fitoclásticos; *boundstones* de tallos con cubiertas, de algas) en incluso de llanura de inundación (limos intercalados en la base de la U1), que pasan en la vertical a subambientes de ribera y canal fluvial (*rudstones* de oncoides, de fitoclastos y de tallos con cubiertas; *boundstones* estromatolíticos laminares) (Arenas-Abad et al., 2010). Por tanto la U1 representa el paso desde subambientes palustres más o menos marginales en relación al canal, a subambientes de ribera e incluso de canal.

La U2 supone un cambio en el estilo sedimentario, ya que se generan montículos o

estructuras por el apilamiento de capas de oncoides, encostrados por *boundstones* estromatolíticos, sugiriendo un subambiente de canal con velocidad del agua relativamente alta, así como escalones y pequeñas cascadas (*boundstones* de tallos colgantes con cubiertas) (Arenas-Abad et al., 2010).

En la U3 las capas que componen los montículos son más irregulares y discontinuas, y las facies presentan mayor proporción de *boundstones* estromatolíticos frente a *rudstones* oncolíticos que la unidad anterior. Todo esto sugiere un subambiente de canal, con velocidad del agua relativamente rápida, pero probablemente de menor energía que la unidad anterior, o tal vez más episódico (eventos de alta energía) (Arenas-Abad et al., 2010).

En conjunto el afloramiento representa un sistema fluvial de pendiente moderada y en general velocidades del agua relativamente rápidas (Arenas-Abad et al., 2010), que sufrió al menos dos eventos erosivos de relativamente alta magnitud (límites entre U1-U2 y U2-U3).

Los depósitos distales se presentan como cuerpos de una extensión relativamente importante, en general superior a la de los depósitos medios. Esto sugiere una forma en cuña amplia, debido al menor salto de los escalones, y en relación con estos (Arenas et al., 2014).

#### 4.2.1.4. Discontinuidades

En los depósitos medios y distales se observan discontinuidades a varias escalas. Algunas son suficientemente importantes como para generar erosión y un cambio en el estilo de sedimentación (disconformidad, discordancia), o al menos para provocar una interrupción importante. Dentro de las unidades sedimentarias se encuentran también discontinuidades de mayor orden, que también pueden ser erosivas dando discordancias y disconformidades de alto orden. Las discontinuidades de distinto tipo y orden de magnitud son comunes en los depósitos del barranco. Se observan discontinuidades de escala métrica (1<sup>er</sup> Orden), centimétrica (2<sup>o</sup> Orden) y milimétrica (3<sup>er</sup> Orden).

1<sup>er</sup> Orden: Pueden presentar o no rasgos erosivos (apreciables) y suelen mostrar relaciones de tipo discordancia, disconformidad, etc. Suponen el límite de unidades de orden métrico. En uno de los afloramientos distales (El Muro) y en varios de los depósitos medios, se observan con claridad tres unidades (U1 a U3) separadas por interrupciones de este orden de magnitud.

**2º Orden:** Se trata fundamentalmente de incisiones erosivas de pocos cm que afectan a elementos morfológicos, dentro de una unidad sedimentaria. Un ejemplo de esto podrían ser las clinoformas relacionadas con subambientes de barrera-cascada, que pueden sufrir erosión con el consiguiente cambio en su morfología, condicionando la forma de la siguiente o siguientes capas en depositarse, como se observa en el afloramiento de La Presilla.

**3º Orden:** Incisiones erosivas menores de 2-3 mm que afectan a laminaciones y bandeados de todo tipo a escala de muestra de mano o inferior. En algunos casos es común observar la posterior reconstrucción de la zona erosionada tras reanudarse la sedimentación. Ejemplos de estas discontinuidades se encuentran principalmente en depósitos fluviales de la Zona Superior, a escala de muestra de mano y lámina delgada.

*Interpretación:* Las discontinuidades de 1º orden representan una modificación fuerte que podría implicar bien la ocurrencia de eventos erosivos (torrenciales) catastróficos de períodos de recurrencia relativamente largos, o bien la interrupción de la sedimentación, y por tanto la exposición del depósito a la erosión durante un período relativamente prolongado de tiempo, lo que supone cambios en el estilo sedimentario de las siguientes unidades. Cambios en la pendiente, a nivel del barranco, o al menos de un sector de este que incluiría el área de estudio, también podrían explicar eventos erosivos de mayor magnitud. Estas modificaciones de la pendiente son generalmente debidas a eventos tectónicos cosísmicos (Brogi et al., 2010), que difícilmente se podrían producir en el contexto de la isla. Más aún, no se observan movimientos de estructuras durante el depósito de los travertinos (con la excepción puntual del afloramiento 3, donde se observa fracturación producida durante el período de formación de los depósitos). Por tanto, parece más plausible que estos eventos erosivos se deban a eventos torrenciales de mayor intensidad que la habitual y con períodos de recurrencia relativamente altos. En consecuencia, la magnitud temporal de las discontinuidades de 2º orden sería estacional o superior (eventos erosivos de períodos de recurrencia anual o superior), y el orden temporal de las discontinuidades de 3º orden sería probablemente estacional o inferior.

#### **4.2.2. Asociaciones de facies y secuencias**

En todos los depósitos estudiados se observan alternancias, repeticiones y cambios verticales y laterales de facies a varias escalas de observación. A continuación se describen e interpretan las más comunes.

A. Rudstones de oncoides y boundstones estromatolíticos y de dendritas: Las acumulaciones de oncoides, tanto formando montículos como capas tabulares, aparecen frecuentemente cubiertas por *boundstones* estromatolíticos y de dendritas (Fig. 4.12). Esto se observa en distintas situaciones y subambientes, en depósitos proximales, medios y distales. En ocasiones, los oncoides presentan una tendencia granocreciente en la vertical en estas alternancias oncoide-estromatolito.

*Interpretación:* La formación de oncoides se debe a procesos biogénicos, o a la combinación de estos con procesos abiogénicos, tanto bajo condiciones de agitación o flujo turbulento del agua, como sin necesidad de desplazamiento (Folk y Chafetz, 1983; Jones, 1991, 2009; Jones y Renaut, 1994; Maliva et al., 2000; Davaud y Girardclos, 2001; Arenas-Abad et al., 2010; Žák et al., 2013; Gandin y Capezzuoli, 2014). Los estromatolitos son ubicuos, encontrándose en un amplio rango de condiciones de energía o velocidad de la corriente (Arenas-Abad et al., 2010; Berrendero et al., 2016). Esto implica que el cambio de oncoides a estromatolitos, o la alternancia entre ambos, no se debería, en principio, a cambios en la velocidad de la corriente. Una situación comúnmente descrita en depósitos fluviales es la acumulación de oncoides como barras o rellenos de canal (formas sedimentarias debidas a corrientes tractivas) y su relación vertical y lateral con estromatolitos en condiciones de alta energía (Arenas-Abad et al., 2010). La diferencia podría encontrarse en la movilidad del sustrato. Si este está formado por partículas sueltas, la colonización microbiana se produce sobre dichas partículas, que son susceptibles de ser movidas por rotación y/o traslación. Solo cuando el movimiento o vibración de estas partículas cesa es cuando la superficie fija es colonizada por microbios para formar el estromatolito. Por tanto parece haber una sucesión de procesos que se inicia con la entrada de partículas sedimentarias sueltas que servirán de núcleo a los oncoides (caída estacional de hojas, rotura de plantas y/o de los carbonatos previos por crecidas), el desarrollo de las envueltas del oncoide, cese del desarrollo del oncoide por estabilización (disminución de energía, prevención del movimiento por el propio crecimiento de los oncoides ocupando el espacio entre ellos, depósito de estos en una forma sedimentaria, como barras o barreras, y rellenos de canal o de poza). Se trataría por tanto de un proceso de estabilización de sustratos sueltos, y podría tener carácter estacional. En el caso de que en lugar de un estromatolito laminar aparezcan dendritas, que se desarrollan bajo flujos laminares y condiciones comúnmente de evaporación (Gandin y Capezzuoli, 2014), sí parece obvio el cambio en el régimen de flujo, pasando de condiciones de alta energía (oncoides) a baja energía (dendritas). Estas secuencias se encuentran en ambientes de pozas agitadas (depósitos proximales y medios) (Gandin y Capezzuoli, 2014) y en ambientes de canal fluvial en sistemas fluviales sin barreras (medios y distales) (Arenas-Abad et al., 2010).



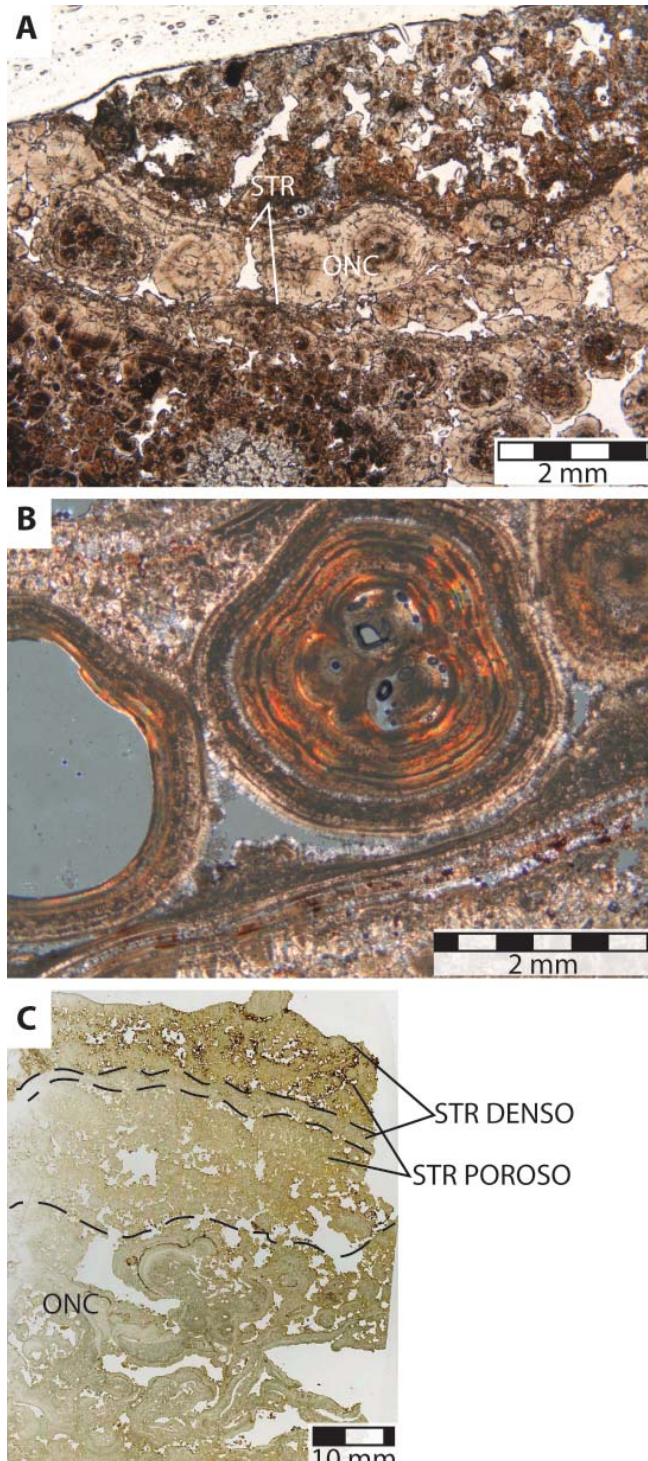


Figura 4.12. A. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de oncoides alineados (ONC), con láminas estromatolíticas (STR) a base y techo (depósitos medios). B. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* cruzados) de un detalle de oncoides sobre una lámina estromatolítica que presenta una textura similar a la de las envueltas externas de estos (depósitos medios). C. Lámina delgada escaneada de una acumulación de oncoides (ONC) cubierta por estromatolitos (STR) porosos y densos.

B. Rudstones de plaquetas y boundstones de dendritas: Las acumulaciones de plaquetas o *rafts* forman paquetes de varios milímetros de espesor, que alternan con bandas de *boundstones* de dendritas, o pasan a estas vertical y lateralmente (Fig. 4.13A). Esta relación de facies, a veces dando alternancias, se encuentran en depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* La formación de plaquetas requiere de condiciones de muy baja energía, con agua estancada y favorecida por evaporación. Las dendritas se producen en situaciones de flujo laminar y alta sobresaturación (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Por tanto, el cambio

entre una facies y la otra refleja la alternancia en condiciones de baja energía, agua estancada y evaporación, con condiciones de flujo laminar de agua.

C. Rudstones de plaquetas micríticas/fibrosas alternando con rudstones de plaquetas cristalinas: Se reconocen en algunos depósitos proximales (El Merendero) (Fig. 4.13B), cada una de las facies formando paquetes de unos 10 mm de espesor.



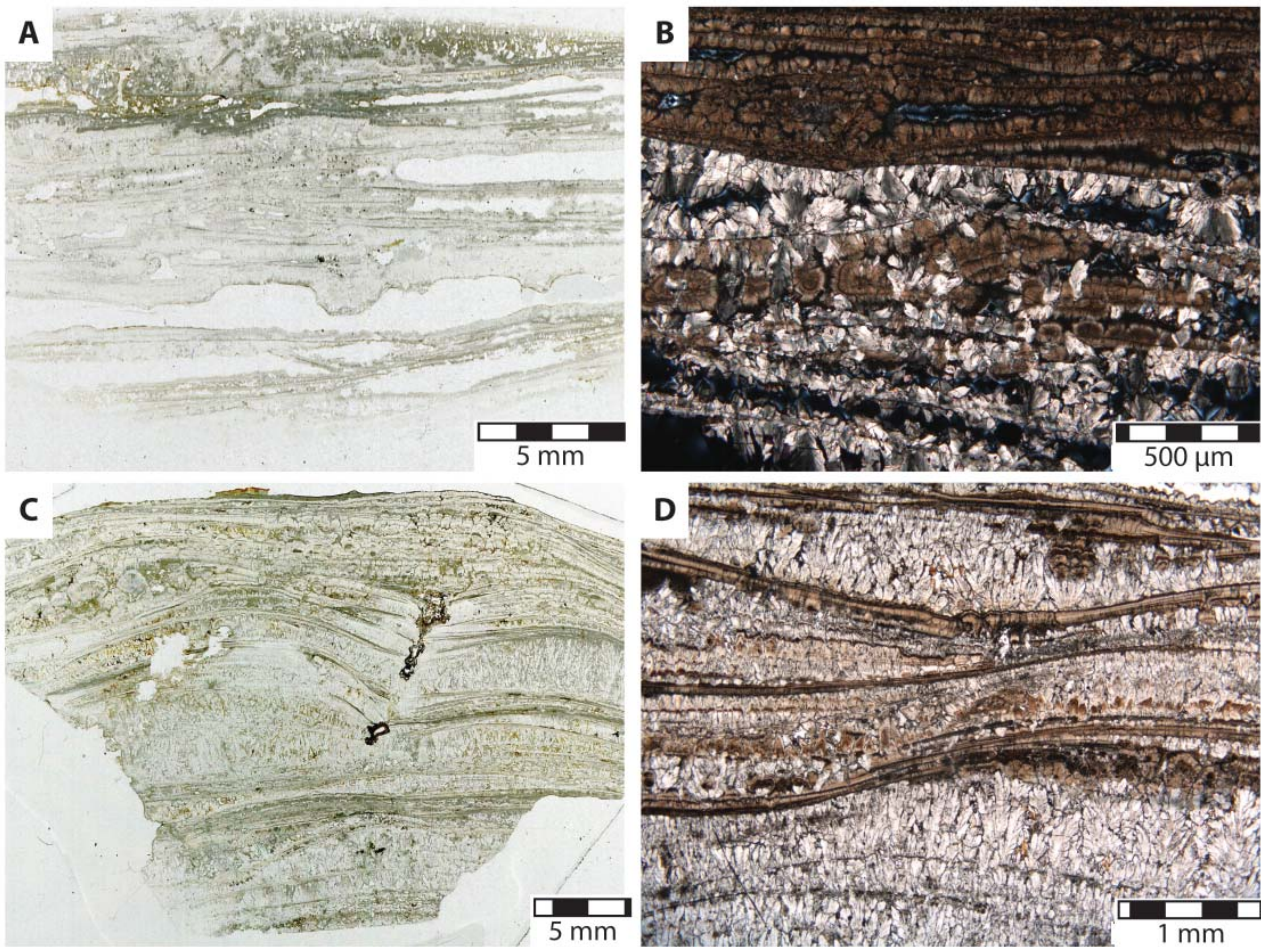


Figura 4.13. A. Lámina delgada escaneada de plaquetas que pasan a techo a dendritas en la parte superior de la imagen (depósitos proximales). B. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* cruzados) de dos paquetes de plaquetas, uno con textura cristalina (probablemente diagenética) y otro con textura fibrosa de una muestra en la que ambos están en alternancia (depósitos proximales). C. Lámina delgada de dendritas alternando con estromatolitos laminares densos (depósitos proximales). D. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de una alternancia entre dendritas y láminas estromatolíticas de poco espesor (depósitos proximales).

*Interpretación:* En ambos casos, las plaquetas se forman en condiciones de baja energía, favorecida por evaporación (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). La diferencia podría deberse a la alternancia de situaciones en las que se produjo la evaporación (casi) total, formándose plaquetas con cristales más gruesos o recristalización-cementación inmediatamente tras su depósito, y situaciones en las que las saturaciones no fueron tan altas.

**D. *Boundstones* de dendritas y *boundstones* estromatolíticos laminares:** La situación más común consiste en una alternancia entre unos y otros (Fig. 4.13C, D). En ocasiones, se observan una o varias capas de dendritas, pasando a una o varias láminas estromatolíticas, sin que haya un patrón de repetición o de alternancia definido.

Ambas situaciones se observan en depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* Las dendritas se forman generalmente en condiciones de flujo laminar, con láminas de agua muy finas, comúnmente en situaciones de predominio de la evaporación (Gandin y Capezzuoli, 2014), mientras que los estromatolitos se forman en condiciones de mayor lámina de agua, mayor turbulencia, y/o menor saturación (Arenas-Abad et al., 2010). Por tanto el paso de dendritas a estromatolitos laminares estaría en relación con un aumento en el espesor de la lámina de agua, probablemente el cambio en el tipo de flujo, de laminar a algo más turbulento, y/o condiciones de menor evaporación o mayor dilución del agua.

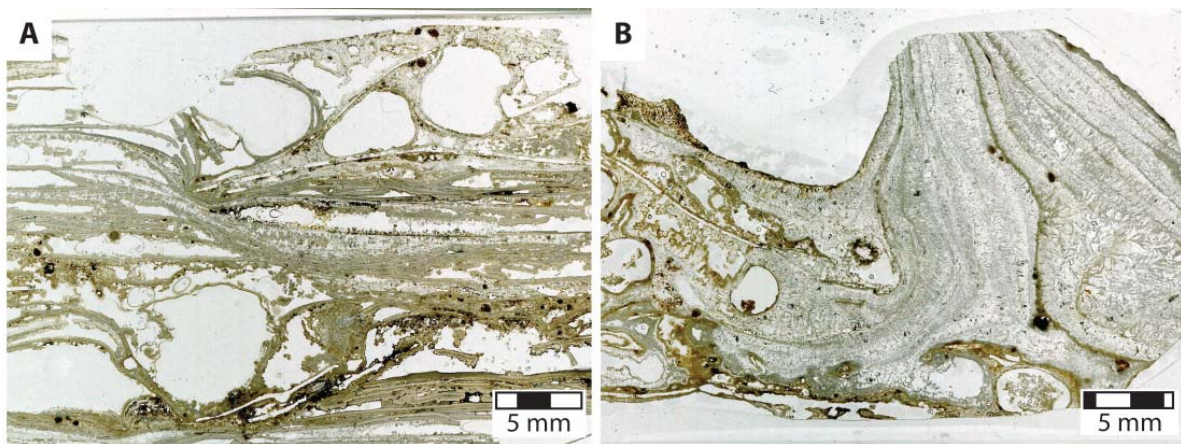


Figura 4.14. A. Lámina delgada escaneada de *wackestones-packstones* con porosidad móldica de fitoclastos alternando con plaquetas (estas últimas, en el centro de la imagen). B. Lámina delgada escaneada de *wackestones-packstones* con porosidad móldica de fitoclastos (izquierda) encostrado por boundstones de dendritas (derecha).

E. *Boundstones* de tallos con cubiertas pasando lateral y/o verticalmente a *rudstones* de tallos con cubiertas y/o fitoclastos y/o oncoides: Se observan dos relaciones diferentes. La primera consiste en *boundstones* de tallos con cubiertas en empalizada que, lateralmente y/o verticalmente pasan a parches de *rudstones* de tallos con cubiertas. Esto se observa principalmente en depósitos distales, aunque excepcionalmente se encuentra en depósitos proximales y medios. La segunda relación consiste en *boundstones* de tallos colgantes con cubiertas adosados a acumulaciones en montículo de *rudstones* oncolíticos (-fitoclásticos-tallos con cubiertas). Esta relación solo se observa en depósitos distales.

*Interpretación:* el primer caso corresponde al encostramiento de plantas en posición de vida, en subambientes palustres, que eventualmente se pueden romper y acumularse *in situ* o con poco transporte (Arenas-Abad et al., 2010). El segundo caso corresponde a la



formación de barreras o montículos por acumulación de oncoides, que inmediatamente aguas abajo desarrolla una cortina de tallos colgantes en la posición de la cascada (Arenas-Abad et al., 2010).

F. Rudstones fitoclásticos alternando con rudstones de plaquetas: Acumulaciones con morfología irregular de fitoclastos que pasan en la vertical a paquetes, generalmente de muy poco espesor, de rudstones de plaquetas (Fig. 4.14A), en algunos casos con alternancias de ambas facies. Se encuentran exclusivamente en algunos depósitos proximales.

*Interpretación:* Las plaquetas indican que se produjeron condiciones de evaporación en agua estancada, alternando o cambiando a condiciones de mayor dilución del agua, con acumulación de material vegetal, en condiciones de baja energía o velocidad de corriente (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

G. Rudstones fitoclásticos pasando lateral y/o verticalmente a boundstones dendríticos: Acumulaciones con morfología irregular de fitoclastos con matriz micrítica, encostrada por bandas de espesor variable de dendritas con aspecto cristalino (Fig. 4.14C). Solo se observa en depósitos proximales.

*Interpretación:* La acumulación de material vegetal (fitoclastos) se produciría en condiciones de baja o nula velocidad de la corriente de agua, mientras que las dendritas se forman en condiciones de flujo laminar de agua, o bien en condiciones de evaporación con disminución del espesor de la lámina de agua (Gandin y Capezzuoli, 2014). Por tanto podría estar reflejando o bien el cambio entre condiciones de baja o nula velocidad del agua a flujo laminar, o bien el cambio entre condiciones de agua estancada, con y sin evaporación respectivamente, y bajo láminas de agua de muy poco espesor.

H. Wackestone-packstone-grainstone de burbujas con cubiertas y boundstones estromatolíticos: Las acumulaciones de burbujas con cubiertas aparecen en relación con boundstones estromatolíticos, bien lateral o verticalmente, o bien intercaladas entre láminas estromatolíticas (Fig. 4.15A, B). Se encuentra en depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* Las burbujas se suelen formar debido a la actividad microbiana (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). No se encuentran aparentemente en relación con mallas microbianas, ni tampoco se observan las típicas trazas verticales de escape (Gandin et al., 2014), por lo que se podrían haber formado muy cerca del lugar final de depósito, en relación con la formación de estromatolitos, fundamentalmente en condiciones de baja energía.

I. Depósitos detríticos de clastos de rocas volcánicas, pasando a carbonatos de distintos

tipos: Es común encontrar materiales detríticos en la base de los carbonatos. Estos depósitos detríticos se encuentran en depósitos proximales, medios y distales (Fig. 4.16). Presentan tamaños de grano desde limo a superior a grava. Los clastos en general no están muy redondeados, excepto en algún caso en depósitos distales. La parte superior de estos depósitos clásticos se suele encontrar cementada por carbonato, y pasa en la vertical al depósito de travertino o toba.

*Interpretación*: Antes del depósito de los travertinos y tobas se produjeron en el barranco procesos de erosión, transporte y sedimentación que formaron depósitos

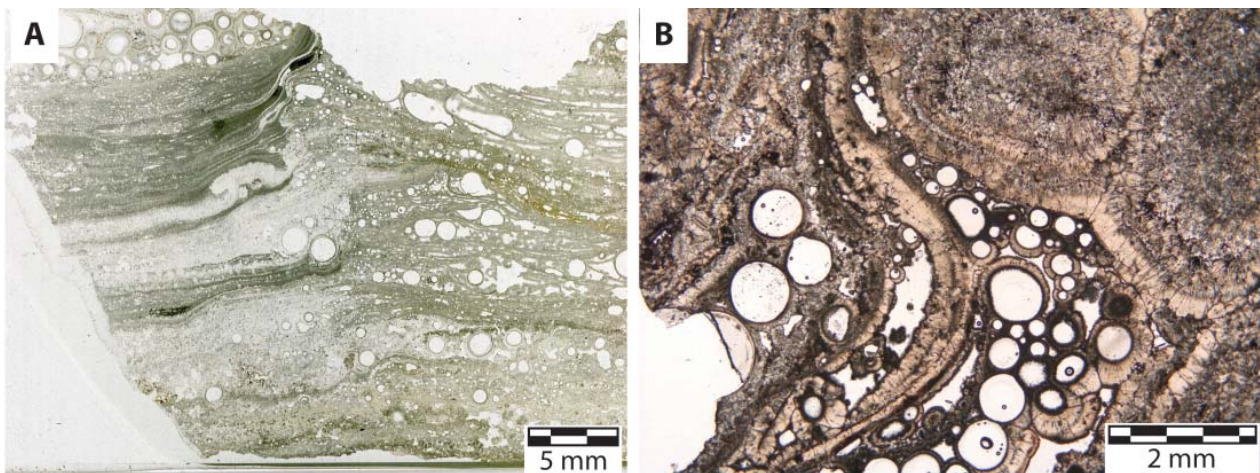


Figura 4.15. A. Lámina delgada escaneada de burbujas con cubiertas y laminación micrítica (depósitos medios). B. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de burbujas con cubiertas encostradas por una lámina estromatolítica irregular (depósitos medios).

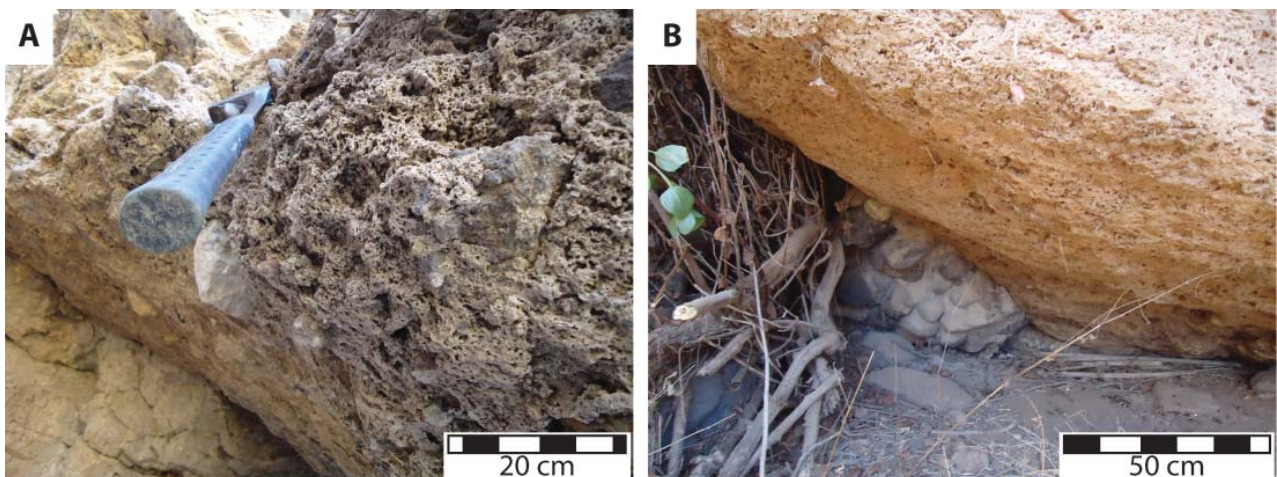


Figura 4.16. A. Base clástica de un depósito proximal en la zona del afloramiento de El Pozo. B. Base conglomerática cementada por carbonato de un depósito distal situado aguas arriba de El Horno.

detríticos. A partir de un determinado momento, esta sedimentación detrítica se redujo o cesó, pasando a ser carbonática. Es decir, esta asociación refleja el cambio desde la sedimentación detrítica, fluvial y/o de ladera, a la sedimentación carbonática.

#### 4.2.3. Descripción de las texturas primarias y diagenéticas obliterativas

Las distintas facies observadas en el Barranco de Azuaje han sido clasificadas siguiendo los criterios expuestos en la introducción del presente capítulo. La Tabla 4.2 recoge todas las facies que se describen a continuación.

Los depósitos proximales y medios están formados por calizas autóctonas *boundstones* y cristalinas primarias (costras y crecimientos concéntricos), calizas “alóctonas” (s.l.) *wackestones-grainstones* y *rudstones* (ooides, oncoides, *rafts*, fitoclastos, burbujas calcificadas, fragmentos de tallos con cubiertas), así como calizas diagenéticas (textura obliterativa) *microsparstones* y, en menor medida, *sparstones*.

En depósitos distales las calizas autóctonas son exclusivamente *boundstones*, y las alóctonas son *packstones-grainstones* y *rudstones* (oncoides, fitoclastos, fragmentos de tallos con cubiertas), no habiéndose observado texturas diagenéticas obliterativas.

Aunque el aspecto de la mineralogía se trata en detalle en el siguiente capítulo, con el fin de facilitar la descripción petrológica se hace aquí indicación de la misma. La mineralogía es aragonítica-calcítica en depósitos proximales y medios, y exclusivamente calcítica en depósitos distales.

| Autóctonas            | (sustrato fijo)   | Alóctonas s.l.  | (partículas sueltas)  | Con textura diagenética obliterativa        |
|-----------------------|---|---|---|---|
| <i>Boundstones</i>    | Laminares (estromatolíticos)<br>De briofitas<br>De tallos con cubiertas<br>De algas<br>De dendritas | <i>Wackestones</i><br><i>Packstones</i><br><i>Grainstones</i><br><i>Rudstones</i> | De plaquetas<br>De ooides<br>De burbujas con cubiertas<br>De oncoides<br>De fitoclastos<br>De fragmentos de tallos con cubiertas (intraclastos) | <i>sparstones</i><br><i>microsparstones</i> |
| Cristalinas primarias | Planares<br>Radiales/concéntricas   |   |   |   |

Tabla 4.2. Listado de las facies encontradas en los depósitos carbonáticos del Barranco de Azuaje.



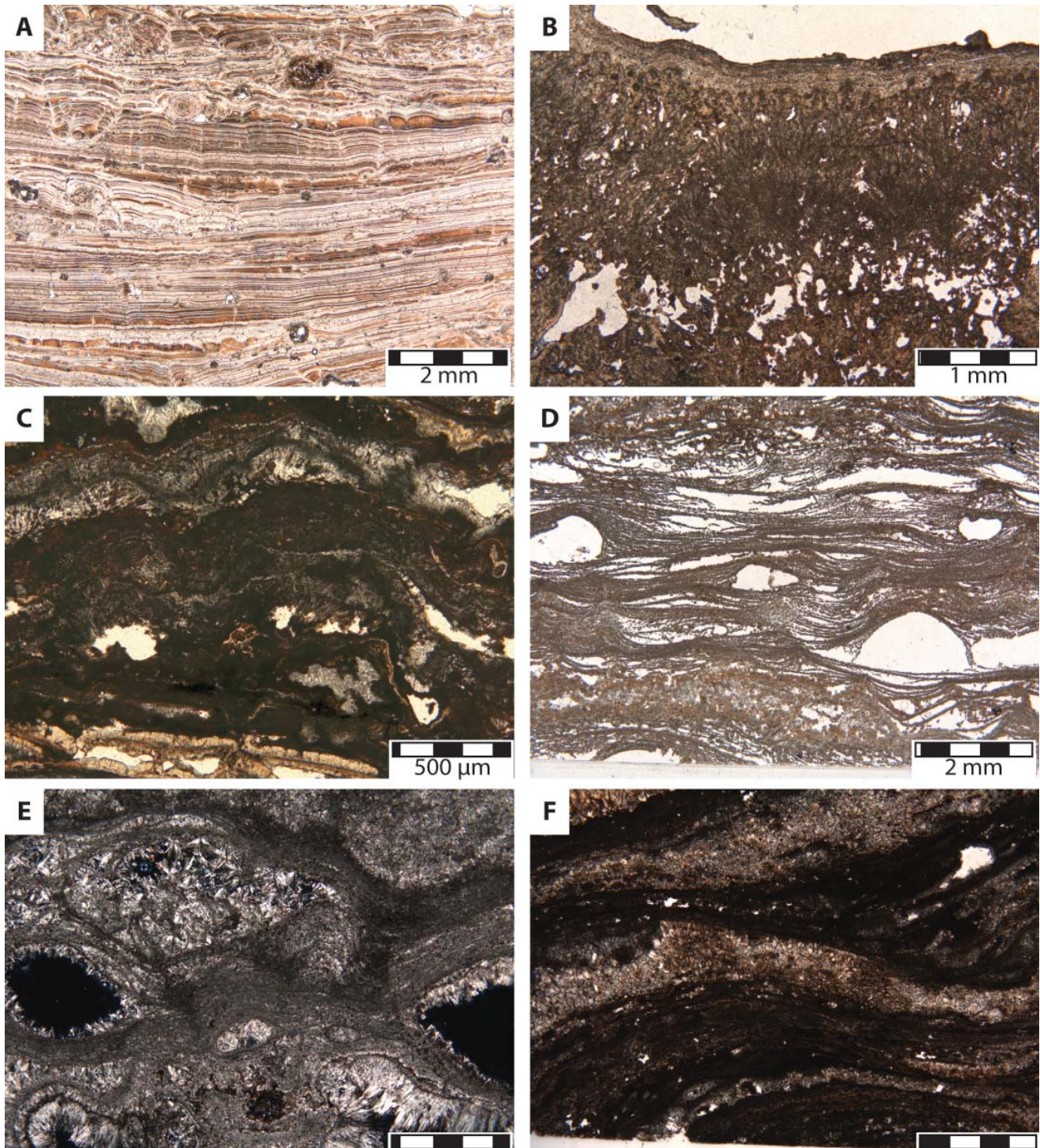


Figura 4.17. Imágenes de microscopio óptico de: A. Laminación estromatolítica densa con la alternancia claro-oscuro (depósitos proximales). B. Estromatolito micrítico poroso con abundantes filamentos dispuestos verticalmente, sobre el cual se dispone un estromatolito laminar denso a techo (depósitos distales). C. Estromatolito micrítico denso con laminación ondulada e irregular (depósitos proximales). D. Estromatolito laminar poroso, donde cada lámina está compuesta por esferulitos alineados, y donde se observa porosidad debida a bioturbación por larvas de insectos acuáticos (depósitos medios). E. Estromatolito laminar de esferulitos con porosidad de bioturbación por larvas de insectos acuáticos, con aparente cementación y recrystalización (depósitos medios). F. Láminas esferulíticas micritizadas alternando con bandas recrystalizadas a microesparita (depósitos proximales). Todas las imágenes tomadas con *nícoles* paralelos, excepto (E).



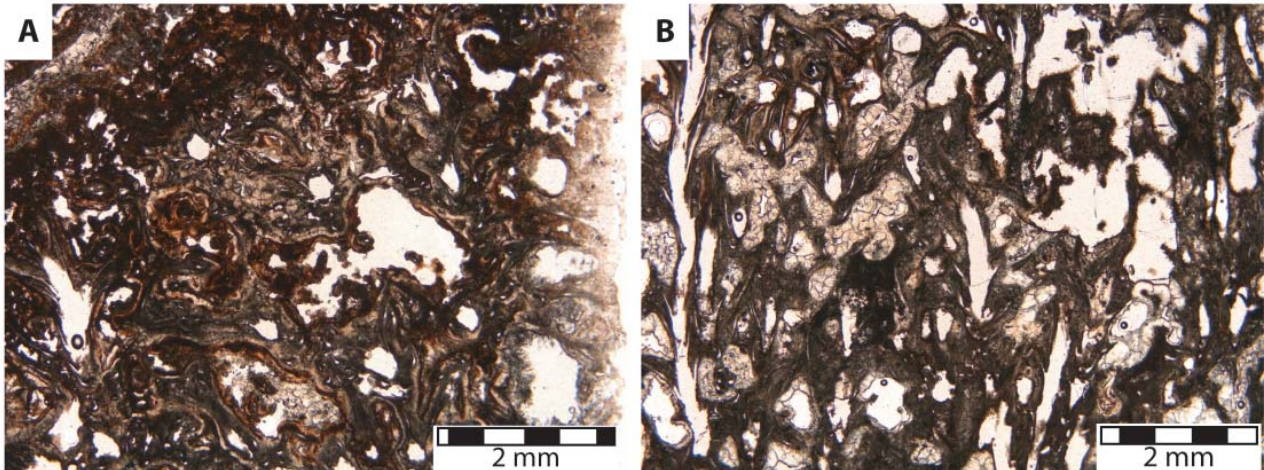


Figura 4.18. A y B. Imágenes de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de *boundstones* biofíticos (depósitos proximales) donde se observa porosidad móldica rodeada por costras, frecuentemente con bandeados claro-oscuro.

#### 4.2.3.1. Calizas autóctonas (*formadas in situ, sobre un sustrato fijo, con componentes inicialmente unidos*)

##### A. Boundstones

Laminares: Pueden ser densos o porosos. Los *boundstones* laminares densos consisten en una laminación planar a ondulada o mamelonada, que puede desarrollar morfologías en domo, o en columna (Fig. 4.17A-C). Esta última presenta en ocasiones terminaciones apicales irregulares con forma de dedos. Las láminas pueden ser micríticas o fibrosas, con las fibras densamente empaquetadas, dispuestas perpendicularmente con respecto del sustrato. Las láminas presentan mayor espesor y son más irregulares en los depósitos distales (Fig. 4.17B).

Los *boundstones* laminares porosos suelen aparecer en láminas o bandas de mayor espesor en comparación con los laminares densos. Pueden ser micríticos, microesparíticos, y más excepcionalmente esparíticos (Fig. 4.17B, C). Es común que presenten filamentos micríticos que pueden aparecer con una disposición aproximadamente normal al sustrato, aunque en ocasiones no parezcan estar orientados en ninguna dirección.

Un caso particular de *boundstone* laminar lo constituye aquel en el que las láminas están formadas por esferulitos alineados (Fig. 4.17D-F). Los esferulitos son partículas esféricas de pocos micrómetros de diámetro, con núcleos comúnmente micríticos rodeados por cristales fibrosos o aciculares con disposición radial. Cada lámina consiste en una fila de esferulitos. Las láminas pueden aparecer densamente empaquetadas dejando muy poca porosidad entre ellas (Fig. 4.17D), o pueden presentar una menor densidad de

empaquetamiento, quedando entre ellas poros de morfología irregular y elongados paralelos a las láminas (Fig. 4.17E). Es frecuente observar haces de láminas deformados alrededor de estructuras cilíndricas que se corresponden con la bioturbación debida a larvas de insectos descrita en el afloramiento medio de La Presilla, pero que también se observa en afloramientos proximales como el afloramiento 3. Cuando no se observa esta bioturbación o al menos no es tan intensa, las láminas de esferulitos pueden presentar intercalados parches de dendritas esparíticas y de *boundstones* de algas (ver descripción más adelante). En algunas muestras los esferulitos presentan una envuelta irregular con textura masiva. La porosidad puede aparecer parcial e incluso totalmente cementada por cristales aciculares a fibrosos de aragonito, como se observa en el afloramiento proximal 3 (Fig. 4.17E). También es común que las láminas de esferulitos aparezcan micritizadas (Fig. 4.17F).

*Interpretación:* Estas microfacies se atribuyen a la actividad de comunidades microbianas, frecuentemente dominadas por cianobacterias (Arenas-Abad et al., 2010; Berrendero et al., 2016). Los *boundstones* estromatolíticos se encuentran tanto en condiciones de alta velocidad de corriente (zonas de lecho fluvial con poca pendiente, cascadas), como en zonas de baja velocidad de corriente (pozas, remansos, partes inactivas de cascadas, etc.), y se observan bajo diferentes espesores de lámina de agua (Arenas-Abad et al., 2010; Berrendero et al., 2016).

El caso de los *boundstones* estromatolíticos de esferulitos es particular. Facies similares han sido atribuidas a la interacción entre procesos microbianos y ciclos de deshidratación-hidratación en ambientes de poza somera (Gandin y Capezzuoli, 2014). La formación de los esferulitos parece estar relacionada con altas concentraciones de  $Mg^{2+}$  y altas relaciones Mg/Ca (Fernández-Díaz et al., 1996), o bien en relación a la formación de arcillas magnésicas (*stevensita*), en ambientes alcalinos ( $pH > 10$ ) con altos contenidos en sílice y magnesio (Wright y Barnett, 2015). No obstante, estos esferulitos descritos en la literatura se forman sin un ordenamiento espacial, al contrario de lo observado en estas microfacies, donde los esferulitos aparecen perfectamente alineados. Esto podría sugerir que su formación estuvo ligada a algún tipo de sustrato que no ha quedado preservado. Si bien no se han observado arcillas en relación a los esferulitos (y probablemente los valores de  $pH > 10$  necesarios para la formación de estas arcillas, sean demasiado altos para Azuaje), la precipitación podría haber estado en relación con suspensiones coloidales o geles fuertemente saturados, o bien con películas orgánicas, que actúan como sustrato (Fernández-Díaz et al., 1996; Wright y Barnett, 2015).

De briofitas: Son costras micríticas muy finas e irregulares, excepcionalmente fibrosas, y que muestran un bandeo alternante, que se desarrollan alrededor de las distintas

partes de las briofitas (Fig. 4.18A). Estas no quedan preservadas y dejan una porosidad móldica (Fig. 4.18B). En conjunto la textura muestra un aspecto caótico de láminas contorsionadas que se entrecruzan, muy característico de las briofitas y absolutamente diferenciado del resto de encostramientos laminados que se describen aquí. El aspecto característico permite su identificación incluso en casos en los que no es posible distinguir una morfología asignable sin duda a briofitas. Los *boundstones* briofíticos se encuentran en depósitos proximales y en distales, no habiéndose observado en los depósitos medios.

*Interpretación:* Las briofitas se desarrollan en condiciones de elevada humedad y baja o nula velocidad del agua, asociados a subambientes de barrera y aquellos relacionados con saltos de agua, como en las propias cascadas y cataratas, en zonas de *spray* y partes iluminadas de cuevas de cascada entre otros (Arenas-Abad et al., 2010). Por lo tanto se relacionan con zonas de pendientes variables, elevada humedad pero fuera de la acción de corrientes de agua.

De tallos con cubiertas (*coated stems*): Se trata de partes de plantas encostradas en posición de vida por carbonato. Se observan dos tipos: tallos y tallos colgantes. Los primeros son estructuras cilíndricas verticales con el núcleo hueco rodeado por una o varias capas de calcita generalmente. El hueco central es porosidad de tipo móldica debida a la descomposición de tallos, ramas y otras partes similares de plantas. Frecuentemente estos tubos se agrupan formando empalizadas. Son muy comunes en depósitos distales como el Horno. En menor medida, se pueden encontrar en depósitos medios, a techo de los depósitos como se observa en el afloramiento 1, o en situaciones determinadas en afloramientos proximales, como en la superficie de una interrupción sedimentaria como ya se ha descrito en El Pozo, o en las zonas más alejadas de los manantiales, como se observa en El Merendero.

Los tallos colgantes con cubiertas son estructuras verticales similares a las anteriores, pero que, al contrario que estas, aparecen formando haces en los que la dirección de los tallos no es paralela. Pueden llegar a desarrollar viseras, aunque esto último es poco común en Azuaje. Se encuentran comúnmente en depósitos distales como El Horno, pero también en depósitos proximales, donde pueden confundirse con espeleotemas. En ambos casos las envueltas son semejantes a las descritas para los *boundstones* estromatolíticos (y dendríticos, en el caso de los depósitos proximales), y por tanto varían a lo largo del barranco.

*Interpretación:* Los tallos con cubiertas que forman empalizadas son debidos al encostramiento de plantas en zonas someras y marginales, como por ejemplo subambientes palustres relacionados con bancos fluviales, llanuras de inundación o



áreas intercanal, entre otros (Pedley et al., 2003; Arenas-Abad et al., 2010). Por otro lado, los tallos colgantes con cubiertas se deben al encostramiento de partes de plantas (tallos o raíces, frecuentemente) que viven colgando en cascadas y cataratas (Arenas-Abad et al., 2010).

De algas: Consisten en estructuras cilíndricas de varias decenas de micrómetros de diámetro y varias centenas de micrómetros a pocos milímetros de longitud, frecuentemente rellenas por material microcristalino (probablemente micrita y óxidos) de color oscuro. Pueden aparecer con disposición vertical (Fig. 4.19A, B), sobre todo en depósitos distales y en algunos depósitos proximales, o pueden presentar disposición horizontal y generalmente orientadas en el sentido de la corriente (Fig. 4.19C). Estas últimas se encuentran en todos los depósitos. Tanto unas como otras pueden aparecer formando pequeños parches (milimétricos a centimétricos), o bandas con mayor o menor

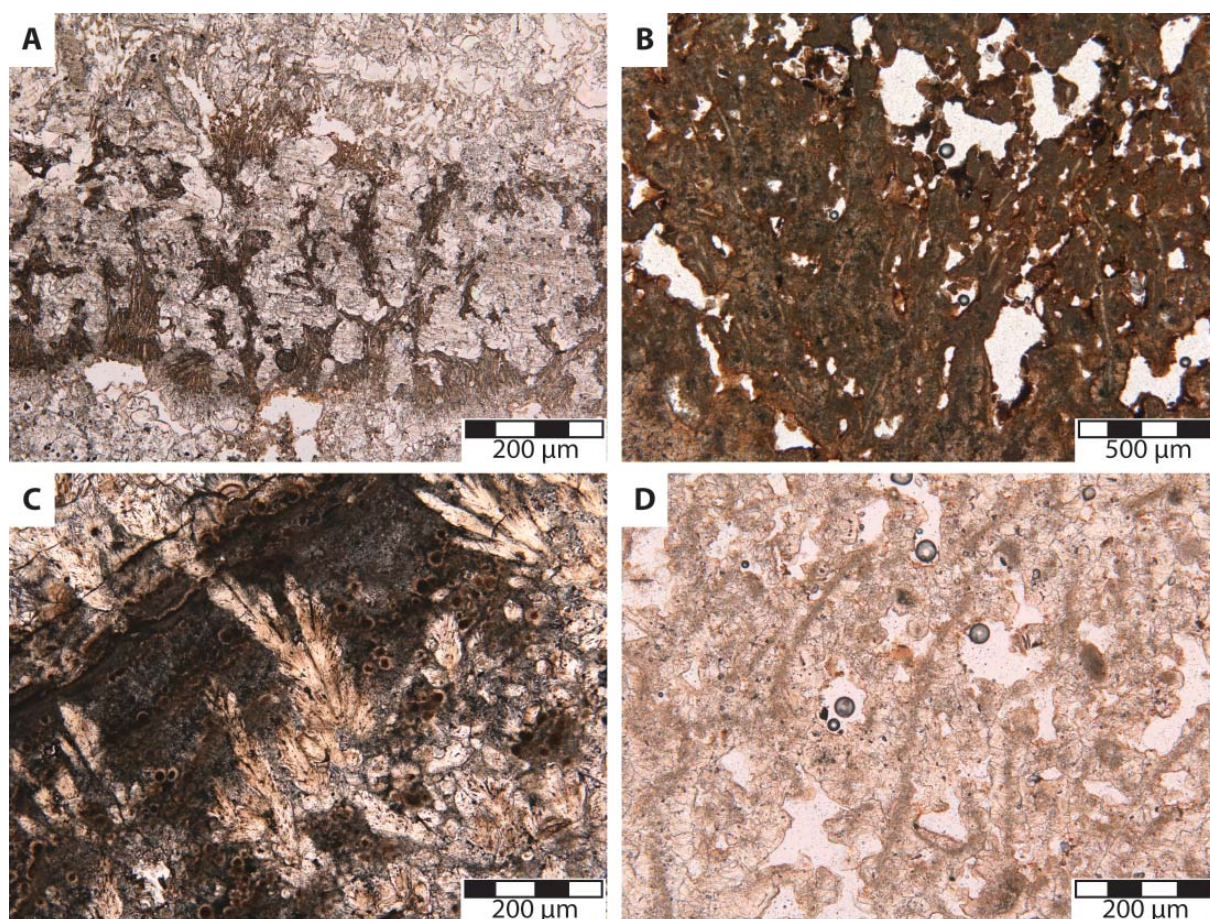


Figura 4.19. Imágenes de microscopio óptico (nícoles paralelos) de *boundstones* de algas: A. Algas calcificadas con disposición vertical, cementadas por parches irregulares de esparita (depósitos proximales). B. Algas calcificadas con disposición vertical en una matriz micrítica porosa (depósitos distales). C. Alternancia entre dendritas y algas calcificadas con disposición horizontal en una matriz micrítica (depósitos proximales); nótese que el diámetro de los esferulitos es similar al de los filamentos de A y B. D. Algas calcificadas micríticas cementadas por cristales de esparita y con recrystalización a microesparita de una matriz micrítica (depósitos distales).



extensión lateral y pocos milímetros de espesor. Es común que aparezcan asociados a *boundstones* briofíticos, estromatolíticos y a partículas como oncoides o fragmentos de tallos con cubiertas. Los filamentos encostrados por carbonato pueden estar rodeados por una matriz micrítica (Fig. 4.19B), que en ocasiones está recrystalizada a microesparita, o pueden presentar cristales adosados perpendicularmente a las estructuras tubulares (Fig. 4.19D).

*Interpretación:* Las longitudes y, sobre todo, los diámetros de los filamentos son mayores que los generalmente exhibidos por cianobacterias y otros microorganismos filamentosos, siendo compatibles con los tamaños y disposiciones de algas comunes en estos sistemas, como la especie *Vaucheria* (Grádzinski, 2010). Los *boundstones* de algas verticales estarían en relación con subambientes de baja velocidad de corriente, como remansos o pozas (Arenas-Abad et al., 2010), mientras que los de algas horizontales serían propios de subambientes con velocidades de corriente relativamente altas, como

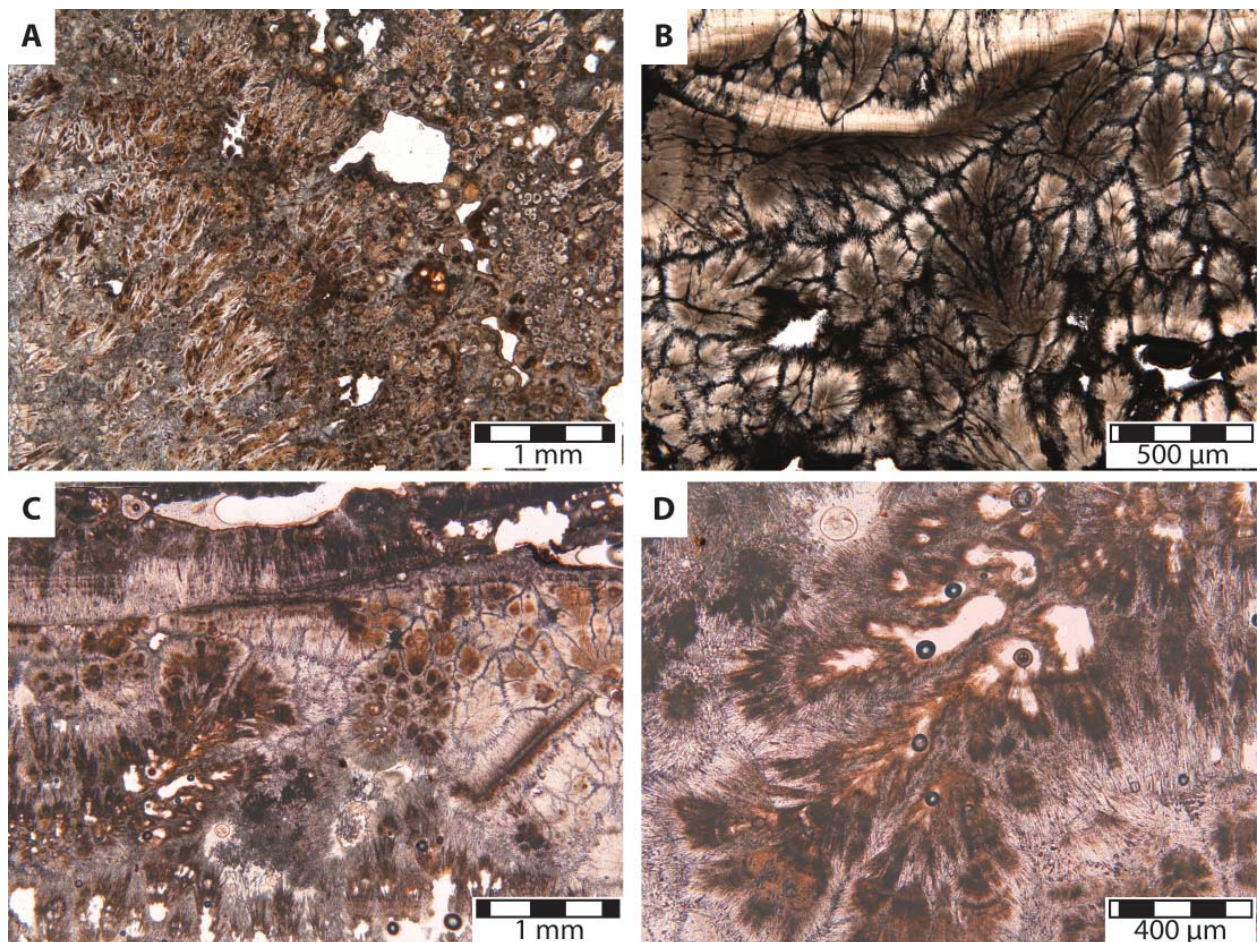


Figura 4.20. Imágenes de microscopio (*nícoles* paralelos) de dendritas fibrosas: A. Dendritas fibrosas en una matriz micrítica recrystalizada (depósitos proximales). B. Dendritas fibrosas (depósitos medios). C. Dendritas fibrosas con rasgos de disolución (depósitos medios). D. Detalle de las dendritas de C, donde además de la disolución se observa recrystalización y/o cementación en la matriz.



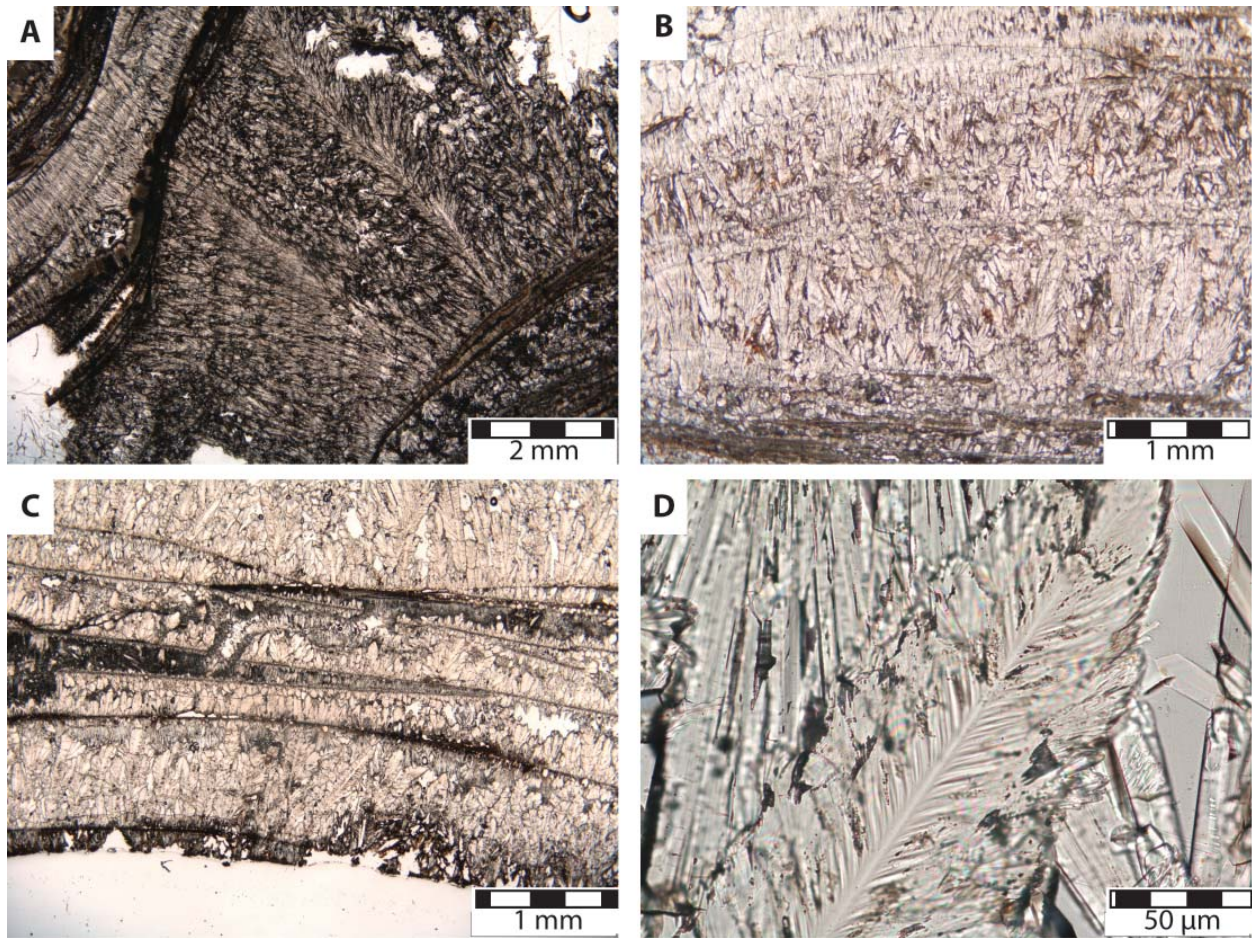


Figura 4.21. Imágenes de microscopio (*nícoles* paralelos) de dendritas de cristales rómbicos: A. Capas inclinadas de dendritas calcíticas con desarrollo vertical importante (depósitos medios). B. Dendritas calcíticas (depósitos proximales). C. Dendritas de tipo pluma (*feathers*) alternando con plaquetas (depósitos proximales). D. Detalle de un cristal de tipo pluma (*feather*) donde los cristalitos aplanados se disponen oblicuamente al filamento central (depósitos proximales).

rápidos o zonas con pendientes variables (Gradzinski, 2010).

De dendritas (*bacterial shrubs*, *crystal shrubs*): Consisten en cristales o agregados de cristales con morfologías arborescentes, que se desarrollan generalmente perpendiculares u oblicuos con respecto del sustrato. Se dan en gran diversidad de formas, con mayor o menor ramificación, así como con mayor o menor densidad entre sus ramas y por tanto, diferentes porosidades (Figs. 4.20 y 4.21). Los tamaños están comprendidos entre varios cientos de micrómetros, hasta un máximo de 5-6 milímetros. Pueden formar parches o pequeños montículos, o pueden presentarse formando bandas o capas más o menos paralelas al sustrato sobre el que crecen. Se observan en depósitos proximales y medios, estando ausentes en los depósitos distales.

Las dendritas pueden estar formadas por cristales fibrosos-aciculares, o bien por cristales rómbicos apilados unos sobre otros.



Las dendritas de cristales fibrosos-aciculares son agregados arborescentes, donde las sucesivas ramificaciones consisten en parches compuestos por infinidad de cristales fibrosos-aciculares (Fig. 4.20A-D). Estos agregados presentan frecuentemente colores pardos, con bandeados perpendiculares a los cristales. Los cristales fibrosos aparecen comúnmente engrosados hacia su ápice, mostrando colores más claros e incluso blancos, lo cual sugiere que se produjo recristalización agradante. En ocasiones se observa disolución, que suele afectar preferentemente al centro de los parches de cristales fibrosos-aciculares que conforman las dendritas.

Las dendritas de cristales rómbicos son agregados ramificados, donde cada rama está compuesta por el apilamiento de sucesivos rombos aplanados (Fig. 4.21A, B). Cada rombo se suele colocar desplazado con respecto del anterior. Las llamadas dendritas de tipo pluma (*feather-lyke dendrites*, *feather crystals*) se incluyen también aquí, al estar formadas por el apilamiento de sucesivos rombos aplanados, pero con un desarrollo de ramificaciones mucho más limitado (Fig. 4.21C, D).

*Interpretación:* El origen de este tipo de agregados cristalinos ha sido atribuido tanto a procesos inorgánicos de precipitación bajo condiciones de fuerte desequilibrio químico, como a procesos biogénicos relacionados con la actividad microbiana (Chafetz y Guidri, 1999; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). En algunos casos la influencia microbiana parece clara, mientras que en otros casos es menos evidente. Además se observan modificaciones diagenéticas que pueden enmascarar rasgos primarios tanto biogénicos como abiogénicos. Todo esto dificulta enormemente su adscripción tanto a los *boundstones* como a las texturas cristalinas primarias, por lo que este sería un caso en el que solo podríamos adscribirlos a las texturas de calizas depositadas sobre un sustrato fijo, o calizas autóctonas. Este tipo de agregados cristalinos se forman bajo condiciones de flujo de agua laminar y sobre superficies de distinta inclinación, barreras (*rimstone*) y *rollovers*. En el caso particular de los cristales de tipo pluma (*feathers*), estos se forman sobre microterrazas, tapizándolas, a partir de una lámina de agua de muy poco espesor (Gandin y Capezzuoli, 2014).

#### B. Facies cristalinas primarias

Se observan dos tipos diferentes de facies cristalinas primarias; el primero se caracteriza por presentar cristales con disposiciones planares (costras), mientras que el segundo tipo muestra disposiciones concéntricas o radiales (espeleotemas s.l.).

Disposiciones planares: Consisten en bandas de cristales aciculares a prismáticos, con

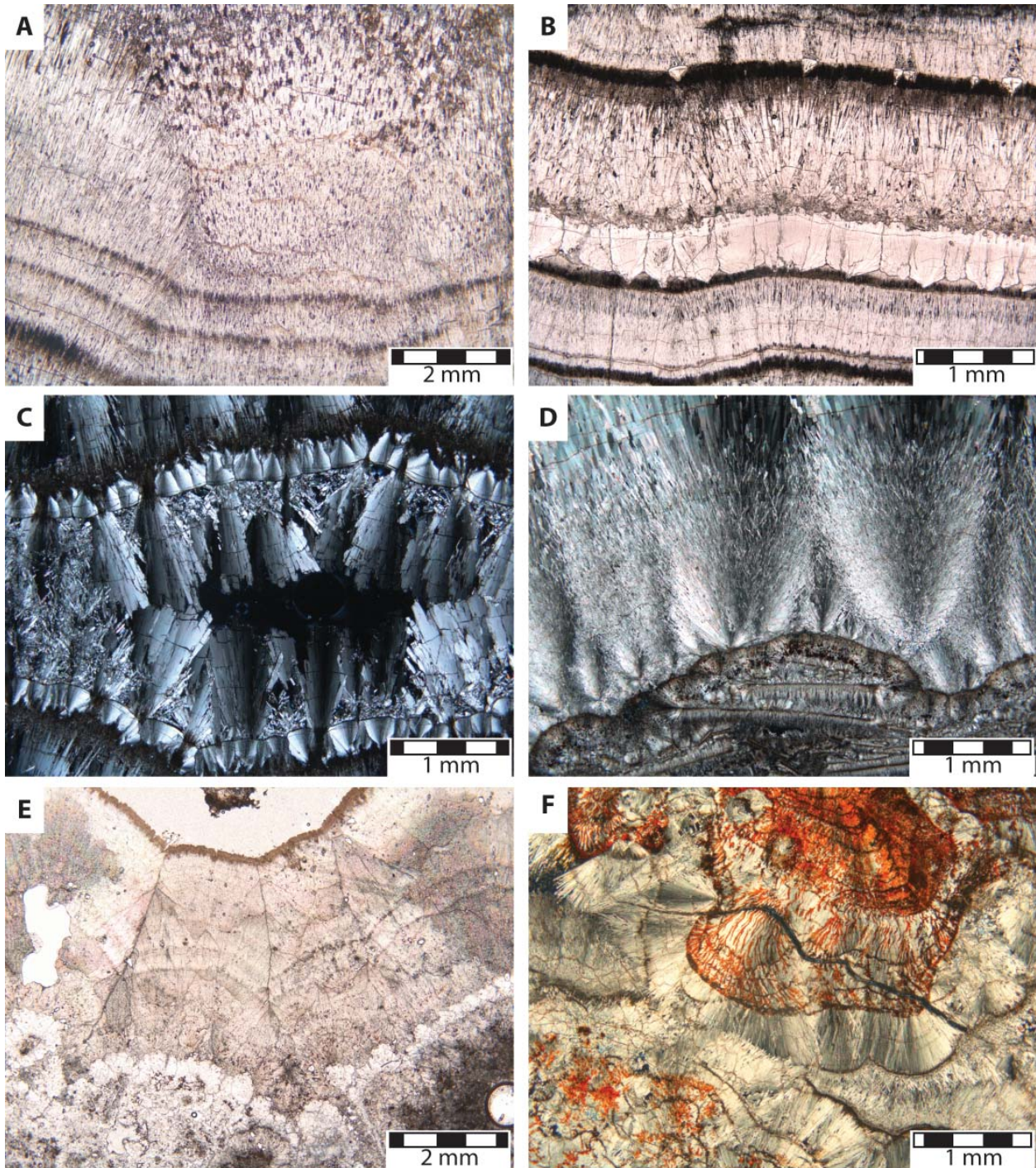


Figura 4.22. Imágenes de microscopio de facies cristalinas primarias: A. Costra cristalina de cristales fibrosos formados en una fractura en el sustrato volcánico (depósitos proximales). B. Costra cristalina de cristales fibrosos en una fractura del sustrato volcánico (depósitos proximales) con rasgos de micritización en los ápices y cementación-recristalización agradante en algunas bandas. C. Costras cristalinas (nícoles cruzados) de una fractura sobre el sustrato creciendo en direcciones opuestas hacia el centro de la fractura (depósitos proximales). D. Costra de cristales aciculares-fibrosos en abanicos desarrollada sobre una superficie erosiva que afecta a un depósito de plaquetas previo (depósitos medios). E. Costra cristalina con morfologías botrioidales y rasgos de recrystalización (depósitos proximales). F. Costra de cristales fibrosos-aciculares en abanico y botrioidales, que contienen óxidos u oxi-hidróxidos de Fe con textura en llama, de un espeleotema con morfología botrioidal (depósitos proximales). A, B y E: *nícoles* paralelos; C, D y F: *nícoles* cruzados.



disposiciones perpendiculares al sustrato (en empalizada) (Fig. 4.22A-C) o radiales (abanicos, botrioides) (Fig. 4.22D, E). Los cristales que componen estas costras presentan longitudes comprendidas entre varios cientos de micrómetros y varios milímetros. Es frecuente observar un bandeo poco marcado, en el que se observan discontinuidades en el crecimiento de los cristales, acompañadas a veces de micritización (Fig. 4.22A-B). Es común encontrar fracturas horizontales cortando las costras. Estas costras se encuentran en dos situaciones: en discontinuidades (fracturas) y en superficies de sedimentación. En el primer caso, esta microfacies aparece en depósitos proximales en relación con fracturas sindeposicionales, que afectan tanto al sustrato como al propio depósito carbonático (Figs. 4.5D, 4.22A-C). El segundo caso también se observa tanto en depósitos proximales como en medios, en relación con subambientes de pendiente relativamente alta en superficie (Fig. 4.22D, E). Estas últimas aparecen frecuentemente alternando en la vertical o en cambio vertical y lateral con microfacies dendríticas, tanto de carácter fibroso como compuestas por cristales rómbicos, muy comúnmente con las de tipo pluma.

*Interpretación:* Las costras cristalinas observadas en discontinuidades que afectan al sustrato y al travertino serían análogas de los llamados *vein-travertine*, *banded travertine*, *onyx-like travertine*, entre otros nombres utilizados en la literatura (Altunel y Hancock, 1993; Özkul et al., 2002; Gandin y Capezzuoli, 2014). En consecuencia, las discontinuidades representan los conductos que conectan el acuífero en profundidad con los manantiales en superficie y por tanto se corresponden con la parte superficial del sistema hidrológico (Gandin y Capezzuoli, 2014).

Por otro lado, las costras cristalinas formadas en superficie, se corresponden con depósitos formados en zonas de alta velocidad de corriente, con desgasificación importante y con altas tasas de precipitación, comúnmente en zonas de pendiente relativamente alta (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). La velocidad del agua es un factor limitante para la colonización microbiana, cuando se supera un determinado umbral. Además se añade que en tales condiciones de velocidad de corriente, la desgasificación de CO<sub>2</sub> puede llegar a ser importante, favoreciendo la precipitación de carbonato cálcico a altas tasas, lo cual dificulta el desarrollo microbiano (Gradziński, 2010; Okumura et al., 2012; Camuera et al., 2014; Gandin y Capezzuoli, 2014). Aun cuando la velocidad de la corriente no es lo suficientemente importante como para inhibir la colonización microbiana, una tasa de precipitación superior a la capacidad de los microorganismos de mantenerse en su posición ideal de vida podría producir un efecto similar.

Disposiciones concéntricas/radiales: Consisten en agregados de cristales con disposición

radial conformando abanicos (Fig. 4.22F) o botrioides, en los que a veces se observa una morfología pseudo-hexagonal. Los cristales son fibrosos a aciculares, menos frecuentemente prismáticos, con longitudes de hasta 5 mm. Presentan bandeados concéntricos, debidos a interrupciones o a alternancias con otras microfacies (por ejemplo, dendríticas), o con micrita. Son menos frecuentes los agregados de cristales con morfologías fusiformes, semejantes a los de los espeleotemas clásicos. Cuando se observan, presentan poco desarrollo, alcanzando como máximo 20 cm de longitud. Son frecuentes en depósitos proximales, y menos comunes en los depósitos medios, estando ausentes en los distales.

*Interpretación:* Los botrioides de cristales aciculares-fibrosos, probablemente aragoníticos como sugieren las formas pseudo-hexagonales estarían relacionados con la precipitación en condiciones de alta saturación, en un subambiente protegido de la corriente de agua, como sería el interior de una cueva de cascada o similar (Arenas-Abad et al., 2010; Martín-García et al., 2014). Por otra parte, los espeleotemas *s.l.* en contextos de manantial y fluviales, se forman en cavidades de cascadas, en cascadas y cataratas, salientes del sustrato y cualquier otro tipo de salto vertical con flujo de agua laminar (Arenas-Abad et al., 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

#### 4.2.3.2 Calizas alóctonas *s.l.* (formadas por partículas inicialmente sueltas)

Rudstone, a veces packstone-grainstone, raramente wackestone y floatstone de plaquetas (rafts): Las plaquetas consisten en láminas de pocos micrómetros de espesor y longitudes de hasta varios centímetros, generalmente micríticas (Fig. 4.23). Sobre la cara inferior y, en menor medida sobre la cara superior de la lámina micrítica, se observan cristales fibrosos a aciculares formando empalizadas, abanicos o botrioides (Fig. 4.23A-C). Las plaquetas se acumulan más o menos paralelamente al fondo, dejando poros elongados horizontalmente (tipo *shelter*), de tamaño milimétrico a centimétrico, que pueden estar parcial o totalmente cementados por cristales aciculares, u ocasionalmente prismáticos. En ocasiones alternan acumulaciones de plaquetas de textura fibrosa con plaquetas de textura cristalina masiva en un mismo depósito (Fig. 4.23D). Los *rudstones* de plaquetas pueden contener ooides mezclados, aunque lo más frecuente es que aparezcan en acumulaciones importantes o alternando con otras facies (comúnmente con dendritas, también con *boundstones* estromatolíticos). Se encuentran en depósitos proximales y medios, pero no en distales.

*Interpretación:* Las plaquetas se forman en, o cerca de la interfase agua-aire de pozas, bajo condiciones de muy baja energía (agua estancada), y alta sobresaturación debida

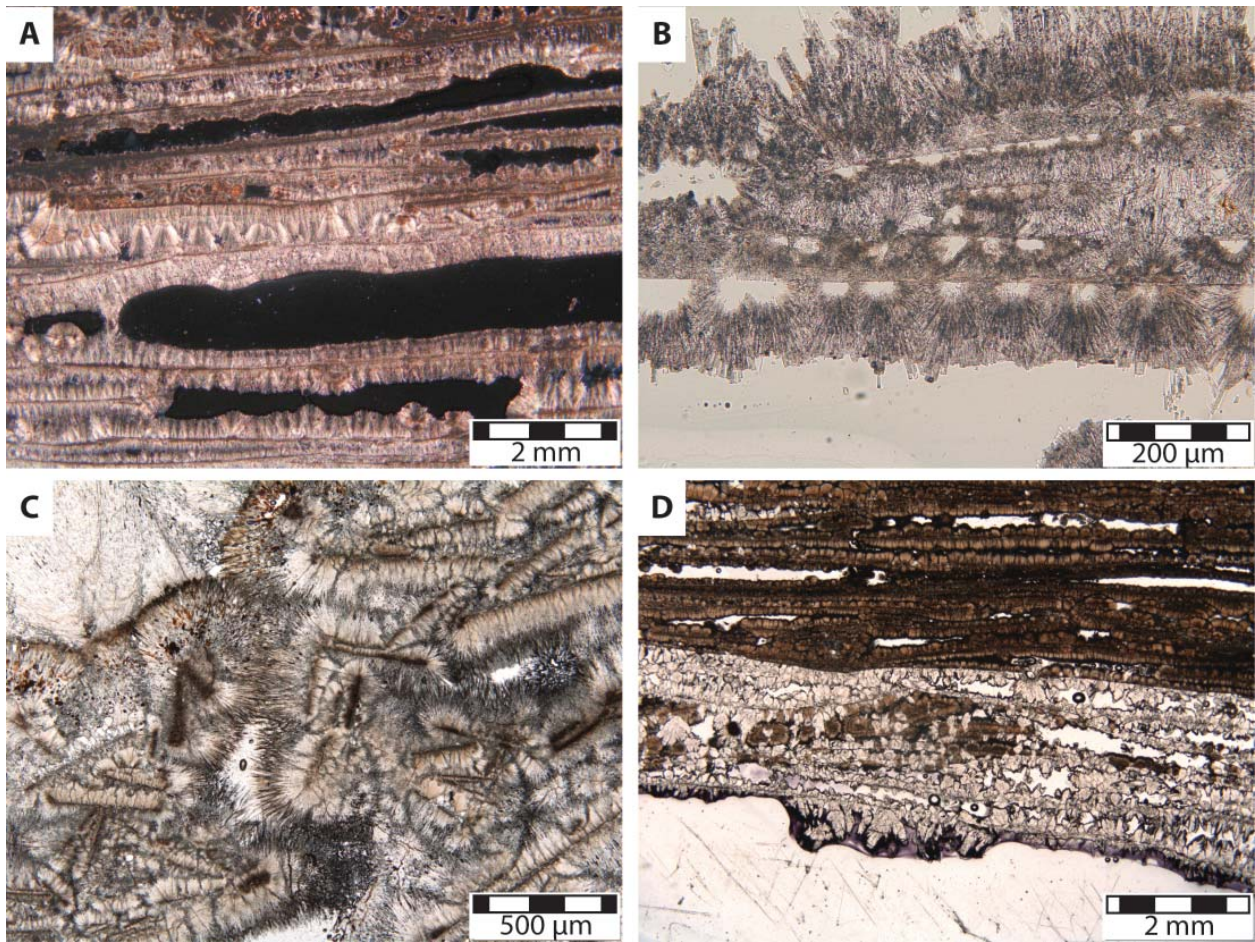


Figura 4.23. Imágenes de microscopio de plaquetas: A. *Rudstone* de plaquetas de cristales fibrosos con porosidad de tipo *shelter* (depósitos medios). B. *Rudstone* de plaquetas con botrioides de cristales aciculares alrededor de una porosidad semiesférica (depósitos medios). C. *Grainstone* de plaquetas con cristales fibrosos y disposición caótica, cementadas por cristales fibrosos-aciculares (depósitos medios). D. *Rudstone* de plaquetas de agregados de cristales rómbicos (base, color claro) y de cristales fibrosos (techo, color pardo) (depósitos proximales). Todas las imágenes, con *nícoles* cruzados, excepto (A).

a evaporación y/o desgasificación pasiva de  $\text{CO}_2$  (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Aunque en general se atribuye su formación a procesos inorgánicos, podría existir, en mayor o menor medida, una participación microbiana (Carthew et al., 2006; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Las plaquetas se acumulan en el fondo de las pozas cuando van perdiendo flotabilidad debido al propio crecimiento de la partícula, o bien cuando se produce una perturbación, como viento o restablecimiento de la corriente de agua (Jones y Renaut, 2010).

*Packstone-grainstone* de ooides: Los ooides presentan morfologías esféricas a ovaladas (Fig. 4.24A, B), aunque excepcionalmente pueden tener formas de lágrima o cuadradas (Fig. 4.24C), entre otras. Los diámetros varían entre 100 micrómetros y 2-3 milímetros, aunque en ocasiones pueden ser algo mayores. Los núcleos son frecuentemente intraclastos de travertino (Fig. 4.24D), o pueden ser indistinguibles de las envueltas,



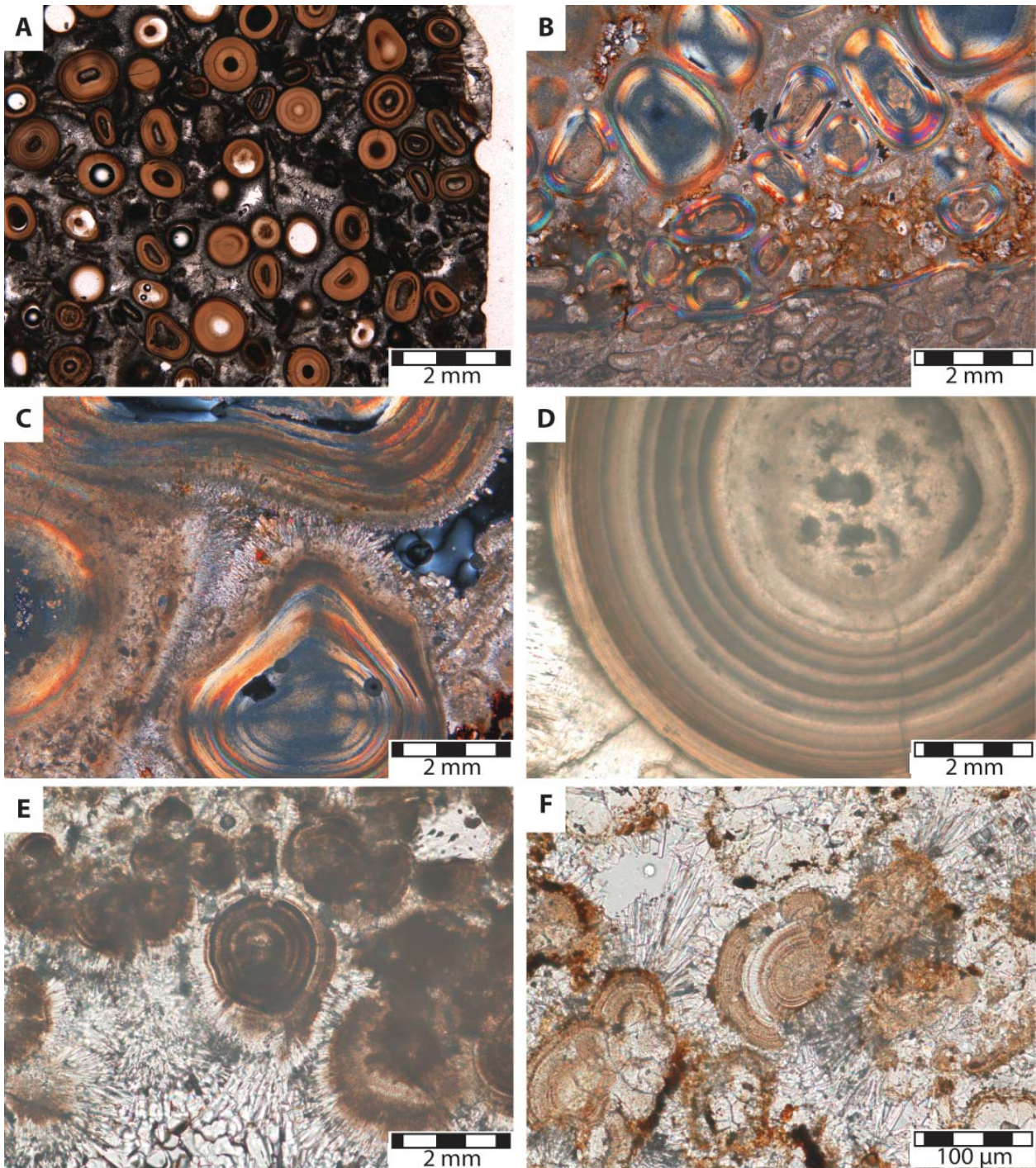


Figura 4.24. Imágenes de microscopio de ooides: A. *Grainstone* de ooides cementados por cristales aciculares (depósitos proximales). B. *Packstone* a *rudstone* de ooides con ordenamiento granocrescente en una matriz limo-arcillosa parcialmente recrystalizada a microesparita (depósitos medios). C. Detalle de un ooide de B, donde se observan las láminas criptocristalinas y cementos aciculares alrededor de los ooides. D. Detalle de un ooide con núcleo intraclástico y envueltas finas de diferentes tamaños cristalinos (depósitos proximales). E. *Grainstone* de ooides con envueltas alternantes micríticas y fibrosas, cementados por cristales fibroso-aciculares (depósitos proximales). F. Ooides de cristales fibroso-radiados cementados por cristales aciculares y que presentan rasgos de recrystalización (depósitos proximales). A, D, E y F: *nícoles* paralelos; B y C: *nícoles* cruzados.



o más raramente pueden ser fitoclásticos. Es común que el núcleo no se encuentre preservado, estando ausente por disolución. Las envueltas generalmente consisten en una alternancia de láminas claras y oscuras dando lugar a un patrón concéntrico. Las láminas presentan morfologías lisas y espesores de 1 a 5 micrómetros. Las láminas alternantes pueden ser (i) ambas micríticas (Fig. 4.24A-D), o (ii) la clara fibrosa y la oscura micrítica (Fig. 4.24E), o (iii) ambas sobreimpuestas a (o cortadas por) cristales fibrosos con disposición radial (Fig. 4.24F) y cuya longitud es igual al espesor del *cortex* (o conjunto de todas las envueltas alrededor del núcleo). Las acumulaciones de ooides pueden tener matrices micríticas con cierto contenido en detríticos, o bien puede haber cementación por cristales aciculares a prismáticos. Pueden presentar rasgos de disolución que afectan al núcleo y/o a las envueltas. Se observan también recristalizaciones en los ooides de cristales fibrosos que difuminan e incluso borran muchos de los rasgos primarios del bandeo concéntrico. Las acumulaciones de ooides se encuentran en los depósitos proximales y excepcionalmente en los depósitos medios. Aparecen relacionados con otras microfacies (dendríticas, estromatolíticas, de oncoides, de plaquetas, de burbujas).

*Interpretación:* Tradicionalmente la formación de estas partículas sedimentarias se ha atribuido a procesos inorgánicos en ambientes de alta energía, donde pueden ser movidas y puestas en suspensión. Aunque actualmente esta hipótesis de formación no se ha abandonado, son cada vez más numerosos los trabajos que describen la presencia de microorganismos y el papel que estos juegan en la formación de los ooides tanto en medios marinos como de agua dulce (Plée et al., 2008, 2010; Summons et al., 2013; Díaz et al., 2015). La evidencia parece indicar que en medio marino los ooides se forman por la combinación entre la actividad microbiana y las condiciones (alta energía y alta saturación en  $\text{CaCO}_3$ , entre otros) del medio, mientras que en agua dulce podrían no ser necesarias las condiciones de alta energía del medio y los ooides se formarían exclusivamente por la actividad de los microorganismos (Plée et al., 2008; Díaz et al., 2015). Por otra parte, en sistemas de manantial activos se observan ooides en situaciones de fuerte agitación y sobresaturación en  $\text{CaCO}_3$ , en relación con corrientes en remolino sobre pozas someras de pequeño tamaño, pendientes aterrazadas y canales (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). En Azuaje se encuentran en depósitos proximales, en ocasiones junto a plaquetas y burbujas con cubiertas, así como en depósitos medios, pudiendo aparecer en secuencias granocrecientes que eventualmente pasan a oncoides en la vertical. Por tanto, probablemente están relacionados con pozas someras en condiciones de alta energía, como por ejemplo en pozas situadas al pie de una cascada o caída de agua.

*Wackestone-packstone, ocasionalmente grainstone de burbujas calcificadas (coated bubbles)*: Las burbujas con cubiertas son partículas generalmente esféricas, compuestas

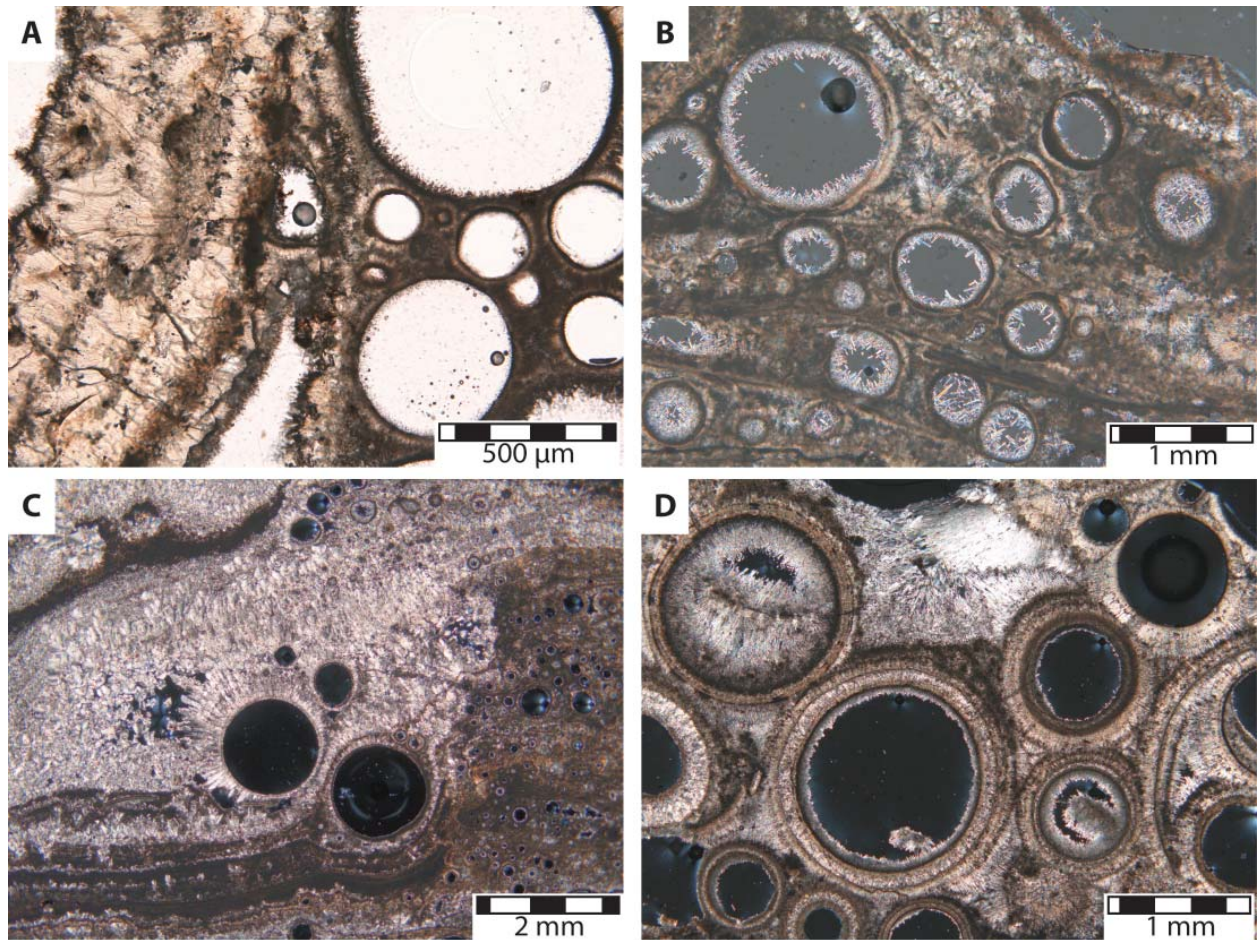


Figura 4.25. Imágenes de microscopio de burbujas con cubiertas: A. Detalle de burbujas con cubiertas formadas por una fina lámina de micrita, rodeadas por una lámina fina de cristales fibrosos de longitudes micrométricas (depósitos proximales). B. Burbujas alternando con bandas micríticas (depósitos medios). C. Burbujas de pequeño tamaño en una matriz micrítica laminada (parte inferior de la imagen) y burbujas de mayor tamaño rodeadas de cristales prismáticos y dendríticos alrededor en una matriz con rasgos de recristalización (depósitos medios). D. *Grainstone* de burbujas con envueltas fibrosas-aciculares, cementadas por cristales fibrosos (depósitos medios). Todas las imágenes, con *nícoles* cruzados, excepto (A).

por una fina lámina micrítica alrededor de un núcleo hueco que ocupa la mayor parte del volumen de las burbujas (Fig. 4.25A, B). Los diámetros varían entre 10  $\mu\text{m}$  y 2 mm. Alrededor de la cubierta micrítica pueden formarse empalizadas de cristales fibrosos a aciculares, e incluso prismáticos y dendríticos (Fig. 4.25C). El hueco central puede estar parcial o totalmente cementado por cristales fibrosos a aciculares (Fig. 4.25D). Las burbujas aparecen acumuladas, en ocasiones con ordenamientos granocrecientes y tanto incluidas en matrices micríticas, como sin matriz y fuertemente cementadas entre sí. También pueden aparecer dispersas, frecuentemente incluidas en matrices micríticas y en ocasiones mezcladas con plaquetas y ooides. Aparecen en depósitos proximales y medios, en relación con subambientes de poza y barrera-cascada con poco salto vertical. En ningún caso se observan estructuras de escape de gas, sino solamente acumulaciones

de estas partículas.

*Interpretación:* En general, las burbujas calcificadas se han descrito como un producto de la fotosíntesis de microorganismos en mallas microbianas (Chafetz et al., 1991; Bosak et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Por otro lado, se pueden formar también burbujas en la lámina de agua, quedando posteriormente adheridas a obstáculos (Gandin y Capezzuoli, 2014). Cualquiera que sea el modo de formación de las burbujas con cubiertas, éstas crecen en puntos de baja energía en relación con pozas someras, márgenes de sistemas de drenaje y pozas aterrazadas. La formación de estas burbujas puede estar relacionada con mallas microbianas, aunque también pueden deberse a liberación de CO<sub>2</sub> o vapor (Özkul et al., 2002; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014).

Wackestone-packstone, rudstone de fitoclastos: Lo habitual es encontrar micritas con abundante porosidad móldica de restos vegetales (Fig. 4.26A, B), aunque los restos vegetales pueden estar parcialmente preservados en algún caso (Fig. 4.26C). Ni los restos preservados ni los moldes dejados por la descomposición del material vegetal presentan cubiertas o envueltas de ningún tipo. Se dan comúnmente en depósitos proximales, donde se observan acumulaciones de moldes de hojas cubiertas por estromatolitos. Son menos frecuentes en los depósitos medios y distales aunque en estos últimos se encuentra eventualmente algún fitoclasto parcialmente preservado en matrices detríticas arcillosas (Fig. 4.26C).

*Interpretación:* La acumulación de material de origen vegetal puede producirse en diversas condiciones de energía y por tanto, en distintos subambientes (Arenas-Abad et al., 2010). Los fitoclastos no deben presentar encostramientos ya que, en caso contrario serían oncoides si el encostramiento se ha producido tras la caída del material, o fragmentos de tallos (u otra parte de la planta) con cubiertas si se hubiera producido el encostramiento *in situ*, durante la vida de la planta. Son muy frecuentes en pozas poco agitadas y zonas palustres. En condiciones de mayor energía, los fitoclastos se pueden acumular en barreras (Arenas-Abad et al., 2010).

Grainstone, rudstone de tallos (partes de plantas) con cubiertas (coated stems): Consisten en acumulaciones de fragmentos de tallos (y otras partes de plantas) con cubiertas (Fig. 4.26D). Aparecen lateralmente a *boundstones* de tallos con cubiertas y también con *boundstones* de algas y estromatolíticos. En ocasiones se encuentran mezclados con oncoides, siendo en general difícilmente distinguibles. Esta microfacies no es muy abundante, pero aparece frecuentemente en depósitos distales, mientras que no es común en depósitos medios y es rara en depósitos proximales.



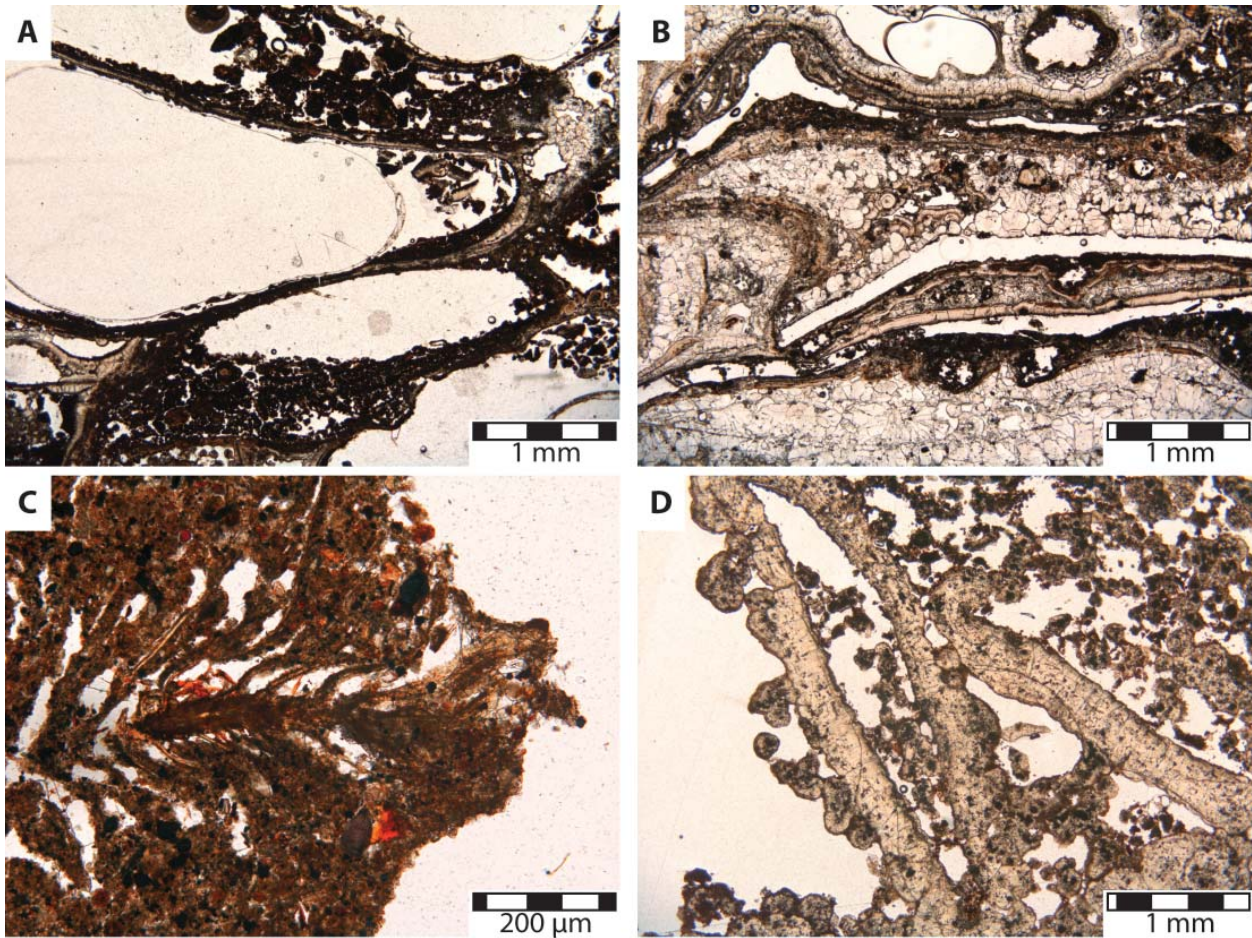


Figura 4.26. Imágenes de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de facies fitoclásticas. A. *Grainstone* intraclástico con abundante porosidad móldica de fitoclastos (originalmente *wackestone-packstone* fitoclástico) (depósitos proximales). B. Porosidad móldica de fitoclastos en una matriz con rasgos de cementación-recristalización (depósitos proximales). C. Fitoclasto parcialmente preservado en una matriz limo-arcillosa (depósitos distales). D. *Grainstone-rudstone* de fragmentos de plantas con cubiertas (depósitos distales).

*Interpretación:* Las partes de plantas calcificadas *in situ* (*boundstones* de tallos con cubierta) pueden romperse por erosión, o por inestabilidad gravitacional y acumularse sin apenas transporte, lateralmente a los *boundstones* de tallos con cubiertas. En el caso de sufrir transporte, pueden acumularse en barras y montículos poco después (Arenas-Abad et al., 2010), ya que en caso contrario servirían como núcleos de los oncoides. Por otro lado, los fragmentos de tallos con cubiertas serían partículas generadas por erosión dentro del sistema, y serían por tanto intraclastos. Estas microfacies serían, por tanto, *grainstones/rudstones* intraclásticos de tallos con cubiertas.

*Wackestone-grainstone, rudstone* de oncoides: Los oncoides son partículas con morfologías diversas, generalmente esféricas a ovaladas, que consisten en un núcleo alrededor del cual se disponen una serie de envueltas concéntricas que conforman el *córtex*. Los núcleos más comunes son intraclastos, fitoclastos, o bien pueden ser



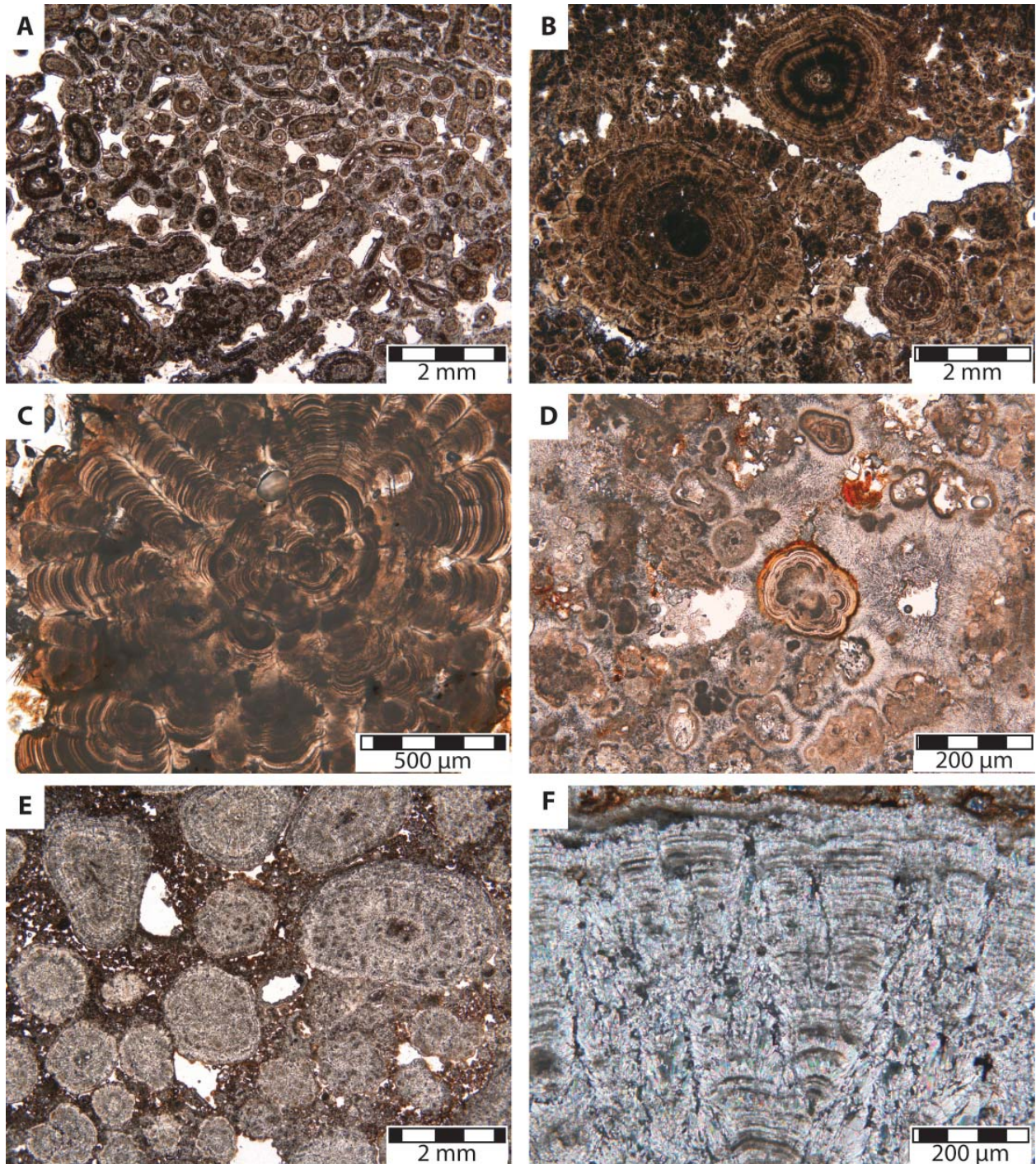


Figura 4.27. Imágenes de microscopio óptico de oncoides: A. *Grainstone* de oncoides con morfologías esféricas y elípticas, cementados por esparita (depósitos proximales). B. *Grainstone-rudstone* de oncoides con laminación mamelonada micrítica (depósitos medios). C. Detalle de un oncoide de B, donde se aprecia la laminación micrítica alternante, que eventualmente produce desarrollos columnares. D. Oncoides de núcleo intraclástico y alternancia entre láminas micríticas y fibrosas (depósitos proximales). E. *Packstone-rudstone* de oncoides en una matriz micrítica-arcillosa (depósitos proximales). F. Detalle de un oncoide de E, donde se aprecia la laminación alternante fibrosa, parcialmente recrystalizada, que forma desarrollos columnares en el córtex del oncoide. Todas las imágenes, con *nícoles* paralelos, excepto (F).

indistinguibles del córtex, o estar ausente. Las láminas presentan morfologías onduladas, crenuladas y mamelonadas. Estas contienen habitualmente cianobacterias y diatomeas. Los oncoides se encuentran incluidos en matrices micríticas con altos contenidos en material detrítico (extraclastos), o bien pueden aparecer cementados o encostrados juntos por *boundstones* estromatolíticos. Aparecen en todos los depósitos, siendo los de los depósitos proximales y medios texturalmente similares. En cambio, los oncoides de los depósitos distales son diferentes de los anteriores.

Los oncoides de los depósitos proximales y medios presentan morfologías esféricas, ovaladas y alargadas, en función de la forma del núcleo (Fig. 4.27). El diámetro varía entre 100  $\mu\text{m}$  y más de 1 cm. Los núcleos son intraclastos del travertino y fitoclastos de pequeño tamaño. En ocasiones es indistinguible de las envueltas. Las envueltas consisten en una alternancia entre láminas claras y oscuras de espesores de 1 a 2  $\mu\text{m}$  o inferiores. Pueden ser todas micríticas (Fig. 4.27A-C), o la clara fibrosa y la oscura micrítica (Fig. 4.27D). En ocasiones los oncoides están formados por agregados dendríticos dispuestos radialmente, a veces desde el centro del oncoide, sin que parezca que hay un núcleo propiamente dicho, y otras alrededor del propio núcleo (Fig. 4.27B, C, E). Estas dendritas, que pueden ser micríticas, fibrosas e incluso formadas por cristales rómbicos, contienen la laminación o se superponen a ella (Fig. 4.27F). La textura concéntrica puede aparecer difuminada o prácticamente obliterada debido principalmente a procesos de recristalización y cementación. En depósitos proximales y medios los oncoides aparecen alternando con estromatolitos muy finos, dando a veces tendencias granocrecientes, o mezclados con otras partículas como plaquetas y burbujas.

Los oncoides de los depósitos distales presentan morfologías más variadas, como esféricas y elípticas, pero también morfologías más complejas en función de la forma del núcleo, principalmente cuando estos son fitoclásticos (Fig. 4.28). Los tamaños van desde inferiores al milímetro hasta más de 10 cm, excepcionalmente 20 cm. Los núcleos son intraclastos de toba (en ningún caso de travertino), incluyendo fragmentos de tallos con cubiertas entre otros, fitoclastos de diversos tipos y tamaños generalmente mayores que los observados en los depósitos proximales y medios, y que en ningún caso aparecen preservados, por lo que queda una porosidad móldica. Las envueltas son micríticas, aunque también se observa una textura fibrosa muy fina en algunos casos. Presentan mayor espesor y una morfología más irregular que las de los depósitos proximales y medios. No aparece la alternancia claro-oscuro o esta está obliterada por efecto de recristalizaciones y cementaciones a escala del interior de cada envuelta. Las láminas son en general densas.

Un caso especial es el de los oncoides cuyo núcleo es un fitoclasto de hoja de



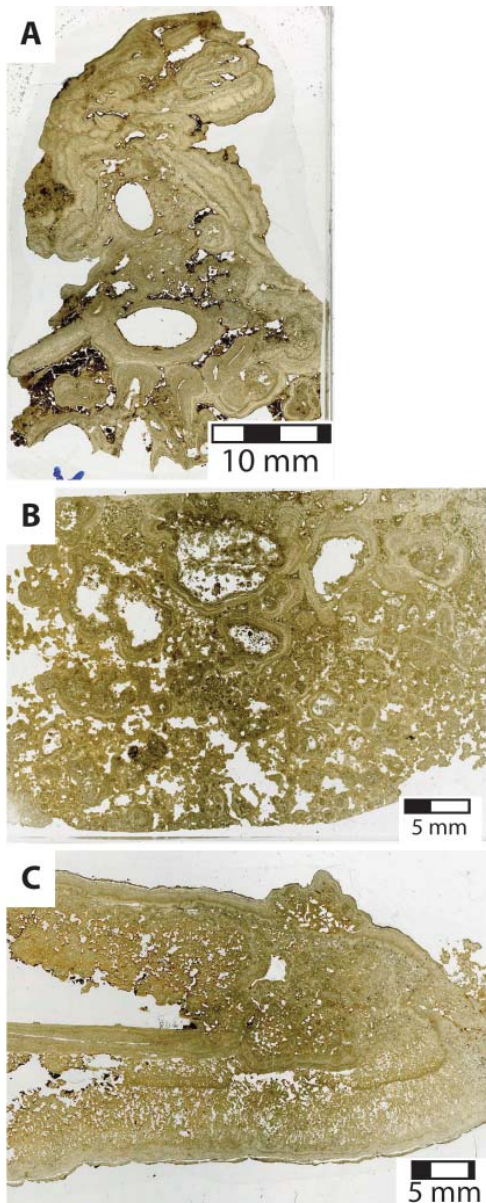


Figura 4.28. Láminas escaneadas de muestras de oncoides de los depósitos distales: A. *Rudstone* de oncoides con núcleos fitoclásticos e intraclásticos y láminas densas irregulares. B. *Rudstone* de oncoides con núcleos intraclásticos, algunos parcialmente disueltos, y láminas densas, con ordenamiento granocrescente. C. Oncoide de núcleo fitoclástico de gran tamaño (raquis de palmera) con envueltas micríticas porosas y micríticas densas, estas últimas de menor espesor.

palmera. Estos oncoides tienen morfologías cónicas y longitudes de decenas de centímetros. Las envueltas alternan entre micríticas porosas de mayor espesor, y micríticas a fibrosas densas y de menor espesor (Fig. 4.28C), análogas a las descritas en los *boundstones* estromatolíticos. En los depósitos distales los oncoides aparecen orientados en el sentido de la paleocorriente, formando montículos o barreras que desarrollan una cascada con *boundstones* de tallos colgantes en su frente. También forma capas tabulares a veces alternando con *bounstones* estromatolíticos laminares muy finos, y pudiendo pasar lateralmente a *boundstones* briofíticos en subambientes de cascada.

En general, se observan menor número de envueltas (2-3) en los oncoides de depósitos distales que en los de los depósitos medios o

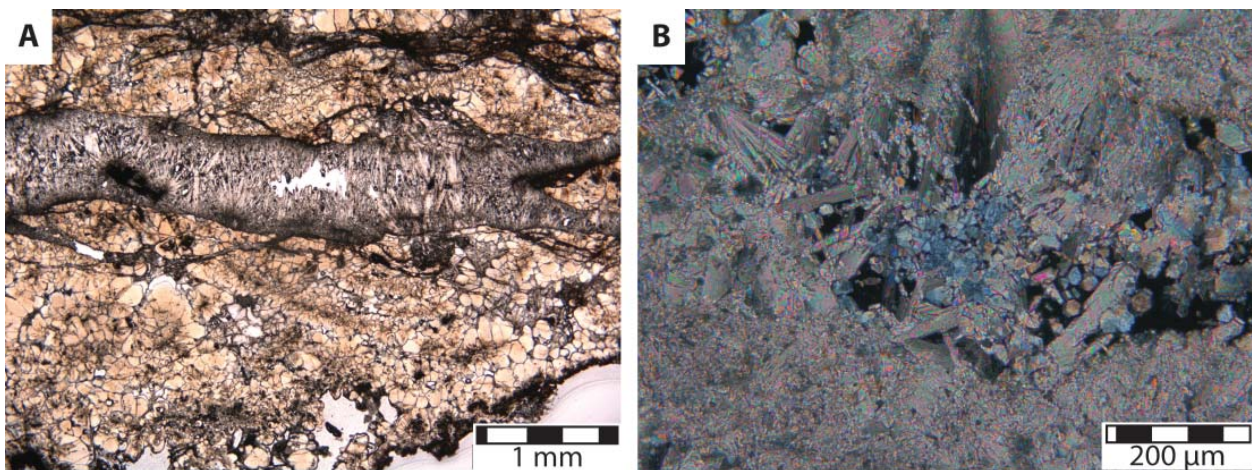


Figura 4.29. Imágenes de microscopio óptico de calizas con textura diagenética obliterativa: A. Caliza fuertemente recrystalizada, fracturada horizontalmente y con dicha fractura cementada por cristales fibrosos a prismáticos (depósitos proximales). B. Cementación oclusiva en un poro de disolución, con cementos de cristales prismáticos, solos o formando abanicos, junto con una matriz fuertemente recrystalizada (depósitos medios). A: *nícoles* paralelos; B: *nícoles* cruzados.

proximales (>3). No se observan fragmentos (intraclastos) de depósitos proximales o medios como núcleos de oncoides distales.

*Interpretación:* Se han descrito oncoides (incluidos pisoides) en relación con distintas partes de sistemas termales y fluviales (Folk y Chafetz, 1983; Jones y Renaut, 1994; Guo y Riding, 1998; Jones y Renaut, 2010; Arenas-Abad et al., 2010). El tamaño del oncoide parece estar controlado por el espesor de la lámina de agua (Jones y Renaut, 1994) y la morfología de las envueltas parece guardar relación con las condiciones del medio (Guo y Riding, 1998; Jones y Renaut, 2010). En depósitos proximales y medios las envueltas son frecuentemente de dendritas y de laminación mamelonada-ondulada, y se ordenan habitualmente en secuencias granocrecientes. Estos tipos de envueltas se han relacionado con ambientes de poza agitada periódicamente y de poza tranquila (baja energía), respectivamente (Guo y Riding, 1998; Jones y Renaut, 2010). Por otra parte, la esfericidad de los oncoides de los depósitos proximales y medios sugiere que éstos han sufrido movimientos frecuentes durante su formación, ya que en los casos en los que no se produce movimiento (salvo de forma excepcional) los oncoides se desarrollan con morfologías asimétricas (Leinfelder y Hartkopf-Fröder, 1990). Si el tamaño del oncoide está controlado por el espesor de la lámina de agua (Jones y Renaut, 1994), las secuencias granocrecientes podrían estar producidas por un incremento en la lámina de agua.

Estos depósitos son comunes en pozas con energías de flujo moderadas a bajas, y en menor medida pueden encontrar en pequeños canales de drenaje. En depósitos distales, las envueltas son del tipo mamelonado-ondulado, aunque en algunos casos alternan con laminaciones gruesas y porosas, como en los oncoides con núcleo fitoclástico de palmera. Se acumulan sin estructuración aparente, formando barras que en ocasiones desarrollan barreras, que generan cascadas en su frente. Estos depósitos constituyen rellenos de canal (Arenas-Abad et al., 2010) en un medio con energía moderada (Jones y Renaut, 2010).

#### *4.2.3.3. Calizas diagenéticas con textura obliterativa*

En este tipo de microfacies no se observa la textura primaria o esta ha sido prácticamente obliterada y por tanto no es reconocible (Fig. 4.29A). Es común la recrystalización de micrita y fibras a cristales de mayores tamaños tanto de la matriz como de los distintos componentes primarios, así como la cementación oclusiva de la porosidad (Fig. 4.29B). En ocasiones se ha producido una disolución (frecuentemente posterior a las recrystalizaciones) que genera poros de tipo *vug*, con morfologías irregulares y tamaños de varios milímetros a decenas de milímetros. Esto poros pueden estar



parcial o totalmente cementados por cristales prismáticos o por mosaicos de esparita (Fig. 4.29B). Es frecuente observar fracturas de pequeño tamaño, con separaciones de pocos milímetros entre las paredes, cementadas por mosaicos de esparita o por cristales fibrosos, que pueden estar cortadas por otras pequeñas roturas que también aparecen cementadas (Fig. 4.29A).

Estas microfacies diagenéticas son *microsparstones* principalmente, aunque también menos frecuentemente *sparstones*, y aparecen en depósitos proximales y medios relacionado con depósitos de cascada. En los depósitos distales no se observa ninguna textura diagenética obliterativa.

*Interpretación:* Se trata de microfacies fuertemente modificadas por diagénesis, relacionadas con subambientes de cascada y cueva de cascada. En dichos subambientes son zonas protegidas de baja energía donde se produce la percolación de aguas saturadas desde la superficie, que podrían producir fuertes modificaciones al saturar totalmente la porosidad de los sedimentos previamente formados, como sugieren las recrystalizaciones y los cementos esparíticos. La inestabilidad en cascadas y cuevas de cascada favorece que se produzcan pequeñas fracturas (Pedley et al., 2003; Arenas-Abad et al., 2010), que se cementan con probabilidad inmediatamente después, y que pueden ser cortadas posteriormente por otras fracturas. La disolución se produciría eventualmente por la percolación de fluidos subsaturados.

#### 4.2.4. Contenido fósil

El contenido fósil de tobas y travertinos es muy variado, comprendiendo plantas, microorganismos, animales invertebrados y vertebrados, así como trazas de la actividad de distintos organismos. A continuación se describen los más abundantes.

Diatomeas: Aparecen en todos los depósitos del barranco. En los depósitos proximales y medios aparecen generalmente sueltas, dispersas o acumuladas en mayor o menor cantidad en relación con subambientes de poza (Fig. 4.30A, B). Es frecuente que aparezcan desarticuladas y a veces también rotas. Por el contrario, no se observan signos de disolución o de reemplazamiento mineral.

En depósitos distales, en cambio, se encuentran frecuentemente cadenas de diatomeas incluso preservadas en posición de vida y aún adheridas al sustrato (Fig. 4.30C). Se dan en una gran variedad de tamaños, siendo en algunos casos fácilmente observables con microscopios ópticos (10X y 20X).

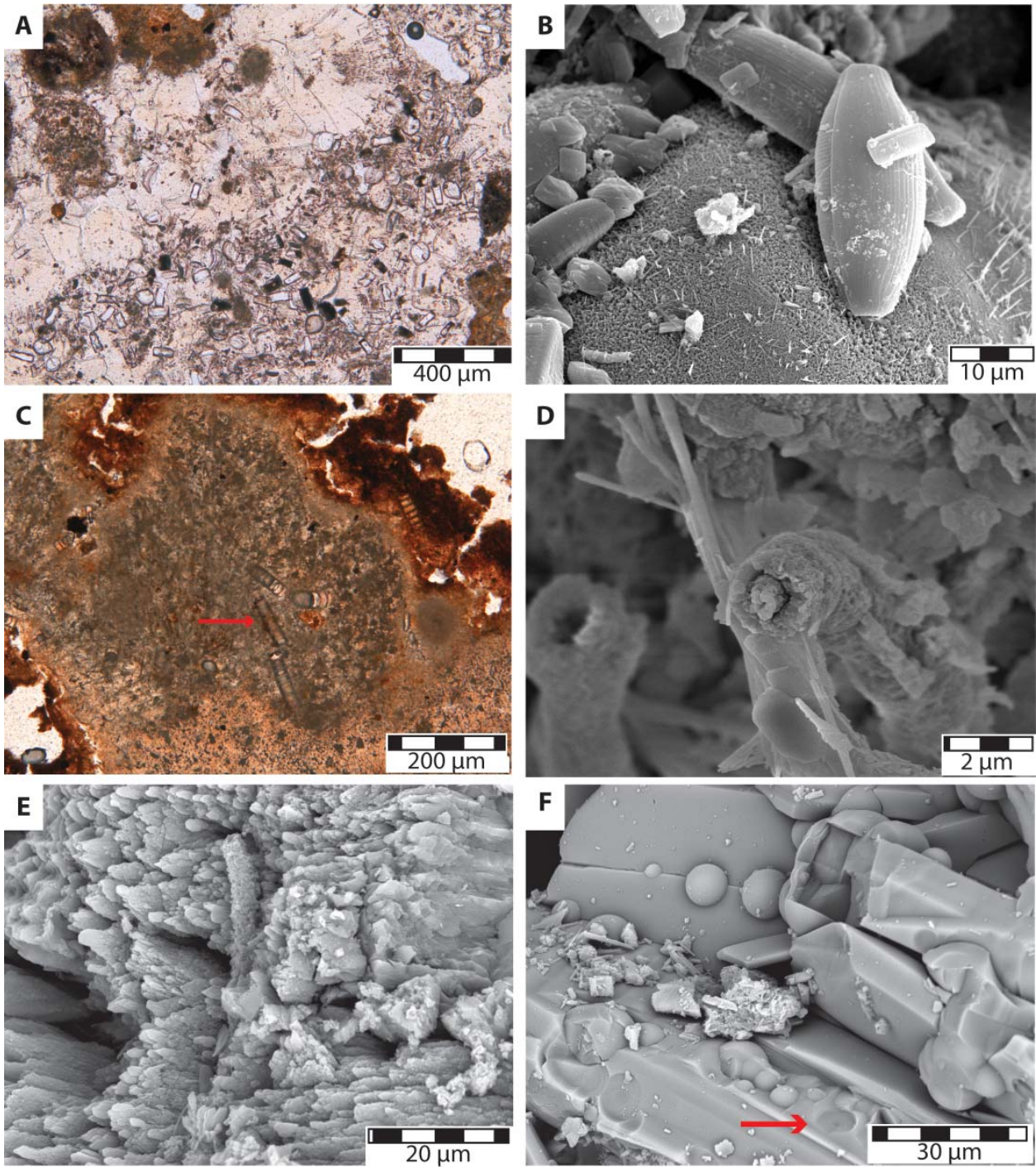


Figura 4.30. A. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de una acumulación de diatomeas de gran tamaño en una matriz parcialmente recrystalizada (depósitos proximales). B. Imagen de SEM de diatomeas (depósitos medios). C. Imagen de microscopio (*nícoles* paralelos) de cadenas de diatomeas en posición de vida (flecha roja) (depósitos distales). D. Imagen de SEM de una cianobacteria filamentosas donde se observa el relleno de la cavidad central y el encostramiento por micrita alrededor del tubo (depósitos medios). E. Imagen de SEM de una cianobacteria filamentosas calcificada rodeada por cristales de calcita (depósitos distales). F. Imagen de SEM de hemisferas adheridas a cristales prismáticos. La flecha señala una depresión circular con una perforación central (depósitos medios).

Las diatomeas de depósitos proximales y medios han sido identificadas como monorrafídeas y birrafídeas (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez, 2013). Por el contrario, las diatomeas de los depósitos distales serían predominantemente céntricas.

*Interpretación:* La ausencia de diatomeas céntricas en los depósitos proximales es indicativo de ambientes de energía relativamente alta, como además parece indicar la dispersión y desarticulación de las diatomeas en estos depósitos (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez, 2013). En los depósitos distales, tanto el predominio de diatomeas céntricas como su preservación en posición de vida sugieren ambientes de baja energía.

Las sucesivas asociaciones de diatomeas identificadas a lo largo de la zona superior del área de estudio en los depósitos proximales y medios, serían indicativas de una tendencia de disminución de temperatura (desde 39°C como máximo a 33°C), o de incremento de pH (desde aproximadamente 6.0-6.5 a >7), (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez, 2013). Este tipo de asociaciones y tendencias han sido descritas en distintos sistemas hidrotermales, aunque otros factores como la velocidad de la corriente o las condiciones de luz pueden ser también de gran importancia (Stockner, 1967; Sabater y Roca, 1990, 1992; Owen et al., 2008). El hecho de que las diatomeas no hayan sufrido modificaciones diagenéticas indica que las aguas estaban saturadas en sílice a lo largo de toda el área de estudio.

Cianobacterias/microorganismos filamentosos y cocoides: Cianobacterias y/o microorganismos filamentosos han sido observados en todos los depósitos. No obstante, parece que su observación es más sencilla en depósitos con tamaños cristalinos más pequeños. Los microorganismos filamentosos parecen alcanzar su mayor desarrollo en los depósitos distales. Se presentan como tubos de varias decenas de micrómetros de longitud y diámetros que van desde 0.5 µm hasta 10 µm. Se observan incrustaciones alrededor del tubo frecuentemente con aspecto granular (Fig. 4.30D, E), en otras con un aspecto estriado y también con un recubrimiento en copos (moldes). A veces se observa relleno de la cavidad central (*cast*) (Fig. 4.30D) y es poco común encontrar el tubo calcificado sin encostramiento (*sheath*).

Los cocoides se presentan más comúnmente en depósitos proximales y medios, aunque no parecen ser muy abundantes. Suelen consistir en esferas o hemisferas de 4 a 10 µm de diámetro que aparecen fijas en caras de cristales, y cuando están ausentes (no preservadas) queda un hueco o depresión circular y en su centro una perforación (Fig. 4.30F).

*Interpretación:* La distribución y características de las cianobacterias de los depósitos distales, son compatibles con cianobacterias como *Leptolyngbya* y *Phormidium aerugineum-caeruleum*, descritas en ambientes fluviales de baja velocidad del agua



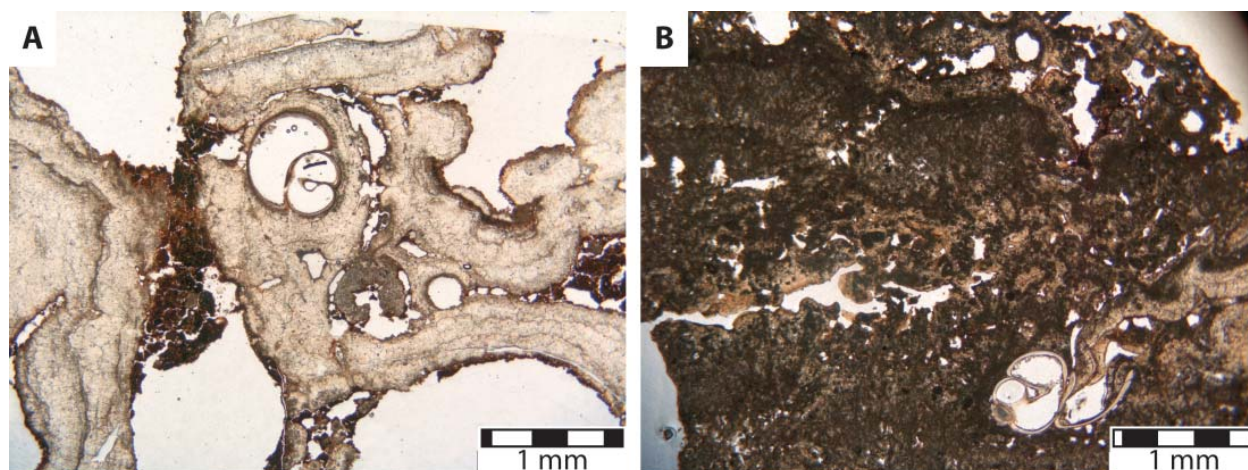


Figura 4.31. Imágenes de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de gasterópodos de depósitos distales: A. Gasterópodo de la parte inferior del afloramiento de El Horno. B. Gasterópodo de la parte superior del afloramiento de El Horno.

(Berrendero et al., 2016). No obstante, la dificultad en observar cianobacterias en depósitos proximales y medios podría deberse en general al mayor tamaño cristalino de dichos depósitos, por lo que comunidades con características similares a las de alta velocidad de agua de Berrendero et al. (2016) podrían estar presentes pero obliteradas por los crecimientos cristalinos. Por otro lado, las morfologías esféricas y hemisféricas suelen presentar tamaños de entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ , y se atribuyen a bacterias (Folk, 1993; Peng y Jones, 2012; Jones y Peng, 2016). Estos tamaños son sensiblemente inferiores a los encontrados en Azuaje. Por otro lado, aunque menos habituales, se han descrito en contextos geotermales esferas de un tamaño más parecido a las de Azuaje, relacionadas con microbios de tamaños inferiores a los 10  $\mu\text{m}$ , y de composición opalina (Campbell et al., 2015).

Gasterópodos: No se observan frecuentemente, y son más comunes en depósitos distales. Aparecen normalmente con la textura original de la concha preservada. En el afloramiento distal de El Horno se observan dos tipos diferentes, uno con una morfología globular, redondeada, que aparece en la base del depósito (Fig. 4.31A), y otro que presenta una apertura con forma angular muy diferenciada que suele aparecer hacia la mitad del afloramiento (Fig. 4.31B). Ambos presentan tamaños inferiores al milímetro (en torno a 800  $\mu\text{m}$ ). Dichos gasterópodos aún no han sido clasificados.

*Interpretación*: Si bien el aparente cambio de especies de los depósitos distales podría indicar algún tipo de cambio ambiental, no es posible precisar sin su correcta clasificación.

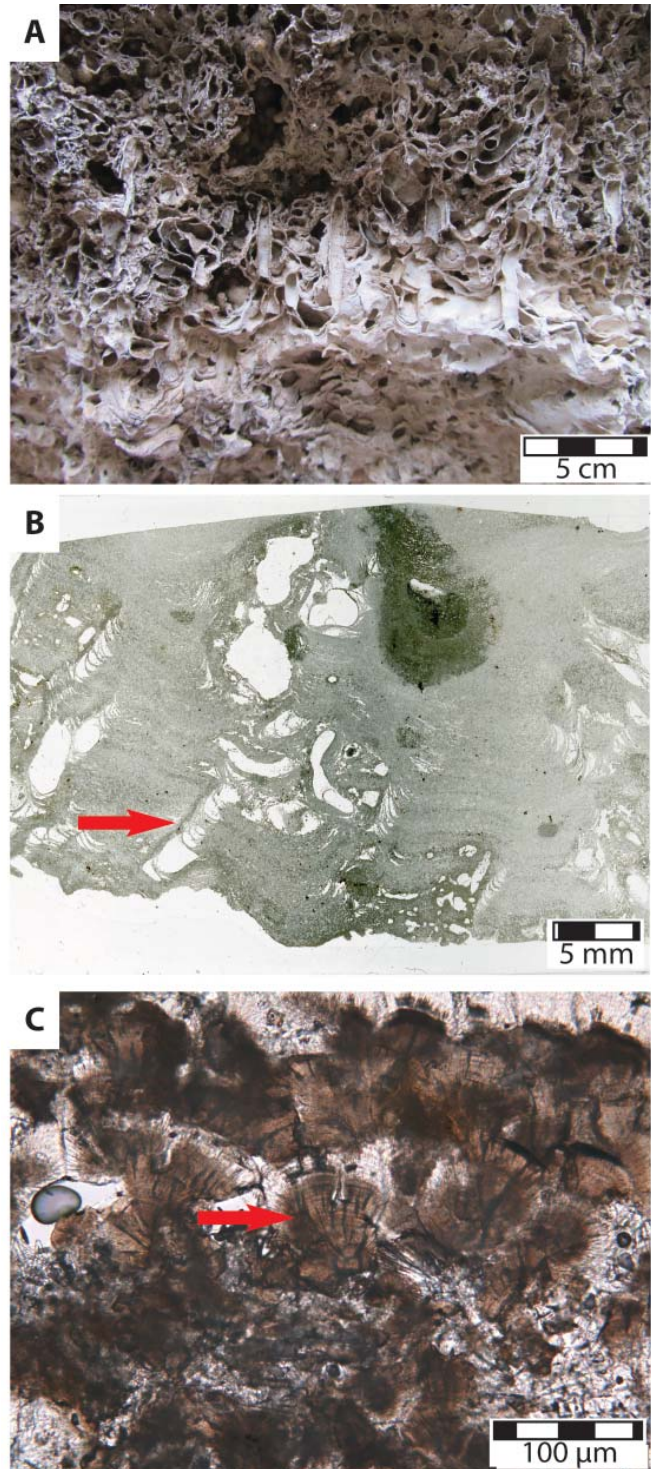
Trazas de actividad (icnitas): Los distintos depósitos estudiados contienen trazas de actividad biológica, que pueden ser divididos en trazas de invertebrados y trazas de



Figura 4.32. A. Bioturbación predominantemente vertical producida por larvas de insectos acuáticos (depósitos medios). B. Lámina delgada escaneada de una muestra de A, donde se observan estructuras verticales de larvas acuáticas (flecha). C. Imagen de microscopio óptico (nícoles paralelos) de carbonatos laminados formados por cristales fibrosos, que presentan trazas verticales micritizadas (flecha) debidas a la actividad de microorganismos endolíticos (depósitos proximales).

microorganismos.

Trazas de invertebrados: Consisten en estructuras tubulares tienen varios mm de diámetro y 2-3 cm de longitud (Fig. 4.32A, B). Las estructuras tubulares se observan en depósitos proximales y medios. Se encuentran relacionadas con estromatolitos laminares de esferulitos, principalmente. Las láminas de estos estromatolitos aparecen deformadas para conformar las estructuras tubulares, sugiriendo que el material era plástico en el momento en el que se producía la bioturbación. Las estructuras tubulares presentan disposiciones tanto horizontales como verticales. Estas últimas muestran además sucesivas laminaciones sugiriendo un ascenso del organismo para adaptarse a la sedimentación.



Trazas de microorganismos: Consisten en estructuras que penetran la superficie del carbonato previamente formado, produciendo micritización (Fig. 4.32C). También son comunes las perforaciones lineales, muy finas, con formas de rayo, que producen micritización en el interior del carbonato previamente formado. Suelen aparecer relacionadas con microorganismos filamentosos.

*Interpretación:* Las estructuras tubulares presentan muchas similitudes con las descritas

como debidas a larvas de tricópteros (*Trichoptera; caddisfly*). Las larvas de estos insectos se alimentan y desarrollan en ambientes acuáticos donde el agua fluye, como en las pendientes aguas abajo de barreras (Drysdale, 1999).

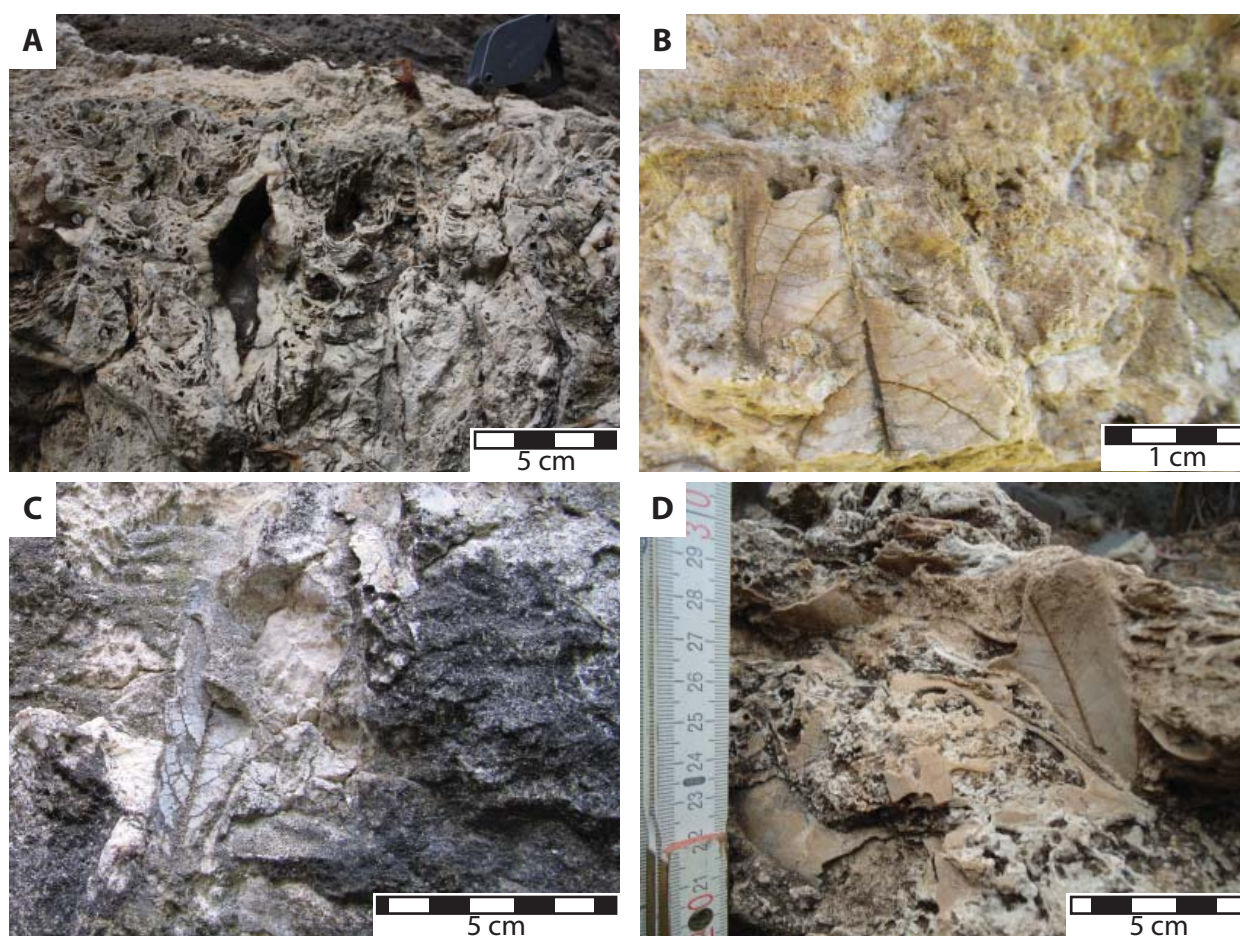


Figura 4.33. A. Molde de raquis de palmera encostrado por una gruesa capa de carbonatos fibrosos-aciculares (depósitos medios). B-D. Moldes de distintos tipos de hojas de depósitos medios y distales.

Las trazas lineales micríticas, que producen modificaciones de las texturas primarias, atribuidas a la acción de microorganismos filamentosos (Okumura et al., 2012; 2013a) suponen un proceso totalmente diferente del que ha generado el carbonato previo. En consecuencia, este tipo de actividad microbiana podría sugerir un cambio en las condiciones sedimentarias (Okumura et al., 2012; 2013a, b).

Plantas: Los depósitos del barranco de Azuaje contienen gran cantidad de improntas y moldes de una importante variedad de plantas. Los moldes de raquis de palmera, correspondientes al género *Phoenix*, presentan una morfología aproximadamente cónica, que puede superar los 15 o 20 cm de longitud. En los depósitos medios aparecen con menores tamaños, encostradas por empalizadas de cristales aciculares (Fig. 4.33A). En los depósitos distales, los moldes de *Phoenix* presentan envueltas oncolíticas



micríticas porosas y densas. Otros moldes son los de tallos formando empalizadas, que representan vegetación higrófila o hidrofítica, como *Juncus* o *Typha*, principalmente en depósitos distales.

Las improntas de hojas se encuentran en todos los depósitos, siendo comunes las de *Salix* y *Lauracea* (Fig. 4.33B-D). Se encuentran además moldes de hojas y de otras partes de posible *Dracaena*. Trabajos previos realizados en estos depósitos confirman estas especies y amplían la lista con otras como *Viburnum*, *Echium* u *Olea* (Mangas et al., 2004; Marrero et al., 2015). En ningún caso se encuentran restos permineralizados.

*Interpretación:* Más de 22 taxones diferentes, entre los que se encuentran *Salix*, *Phoenix canariensis*, *Viburnum rigidum*, *Typha domingensis*, *Olea foetens* y *Dracaena*, han sido descritos por Mangas et al. (2004) y Marrero et al. (2015) en un depósito proximal y uno distal, respectivamente. Las especies identificadas por estos autores confirman algunas de las observaciones realizadas durante los trabajos de campo de la presente Tesis Doctoral.

Plantas como *Salix*, *Typha* o *Phoenix* son fundamentalmente plantas hidrofiticas que se desarrollan en el fondo de los barrancos (González Artiles, 2007; Grafcan Mapa de vegetación potencial). No obstante *Phoenix* puede encontrarse junto con *Olea*, *Lauracea*, *Viburnum*, *Dracaena* y otras plantas que son propias de comunidades de bosque termófilo (Mangas et al., 2004; González-Artiles, 2007). El incremento aparente en la cantidad de restos de *Phoenix canariensis* desde los depósitos medios a los distales podría estar en relación con un predominio de bosque termófilo en las laderas y un corredor estrecho de vegetación hidrofítica o de ribera en la parte superior del área de estudio (depósitos proximales y medios), y unas condiciones donde predomina la vegetación de fondo de barranco, o al menos aumenta su importancia, en los depósitos distales. Esto indicaría un barranco densamente vegetado, con comunidades vegetales que tienen necesidades de aporte de agua relativamente altas, al menos durante parte del año (González-Artiles, 2007).

#### 4.2.5. Diagénesis

Todos los depósitos carbonáticos del barranco muestran en mayor o menor medida modificaciones diagenéticas. Algunas de ellas se han señalado a la hora de describir las microfacies. En este apartado se describen e interpretan las características y procesos generales que han producido modificaciones post-sedimentarias en los carbonatos de Azuaje. No ha sido posible el establecimiento de secuencias diagenéticas ni a nivel del

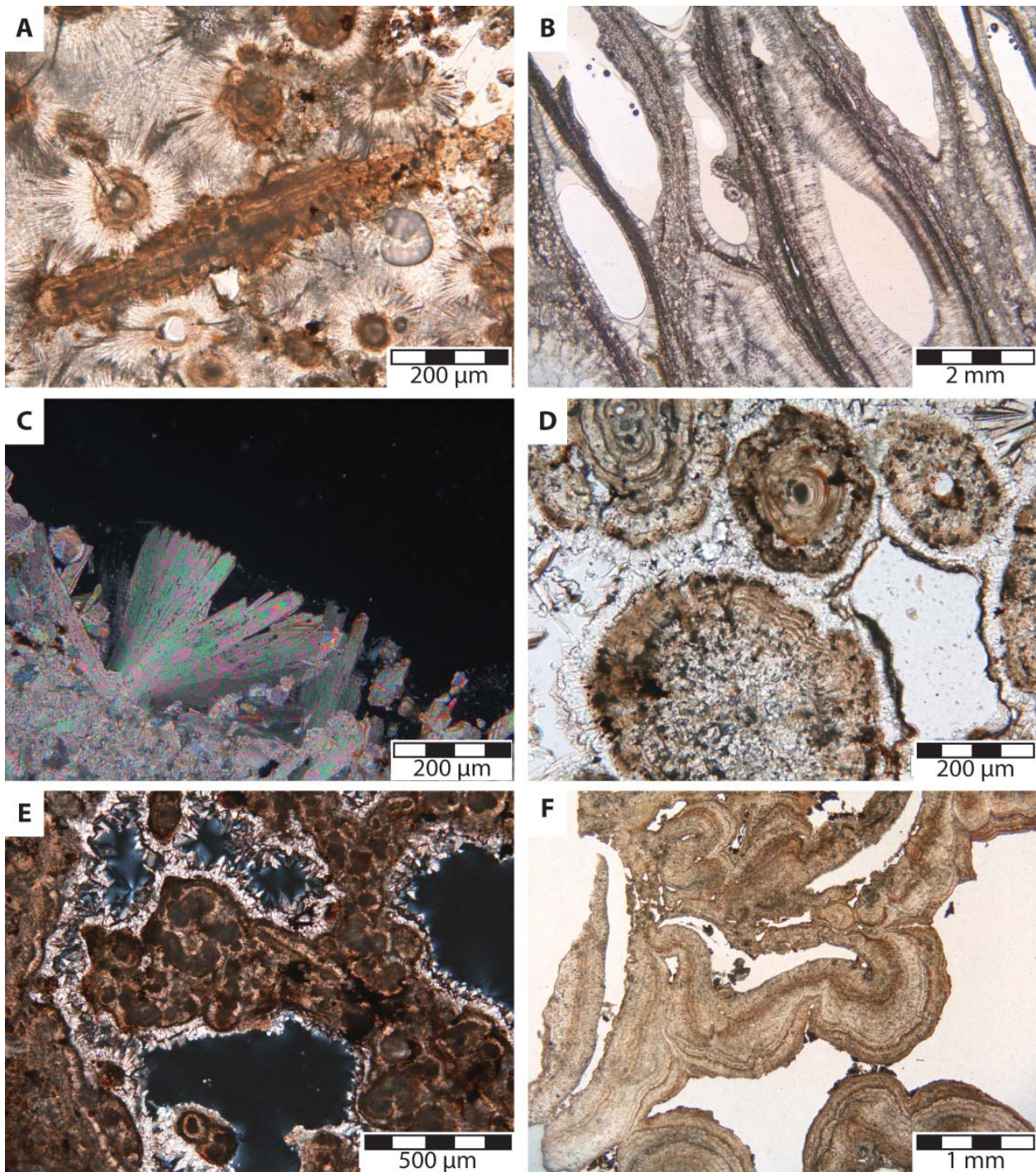


Figura 4.34. Imágenes de microscopio óptico de: A. Cementos fibrosos-aciculares alrededor de oncoides y otras partículas sedimentarias (depósitos proximales). B. Cementos fibrosos en empalizada tapizando las paredes de poros fenestrales en estromatolitos laminares de esferulitos (depósitos medios). C. Cemento de cristales prismáticos en abanico, en una muestra con textura diagenética obliterativa (depósitos medios). D. Cementos esparíticos con terminaciones apicales trigonales rodeando oncoides (depósitos proximales). E. Oncoides cementados por cristales de esparita con morfología escalenohédrica (“en diente de perro”) (depósitos proximales). F. Oncoides e intraclastos acumulados y recubiertos por una costra laminar con un engrosamiento gravitacional (depósitos distales). A, B, D y F: *nícoles* paralelos; C y E: *nícoles* cruzados.



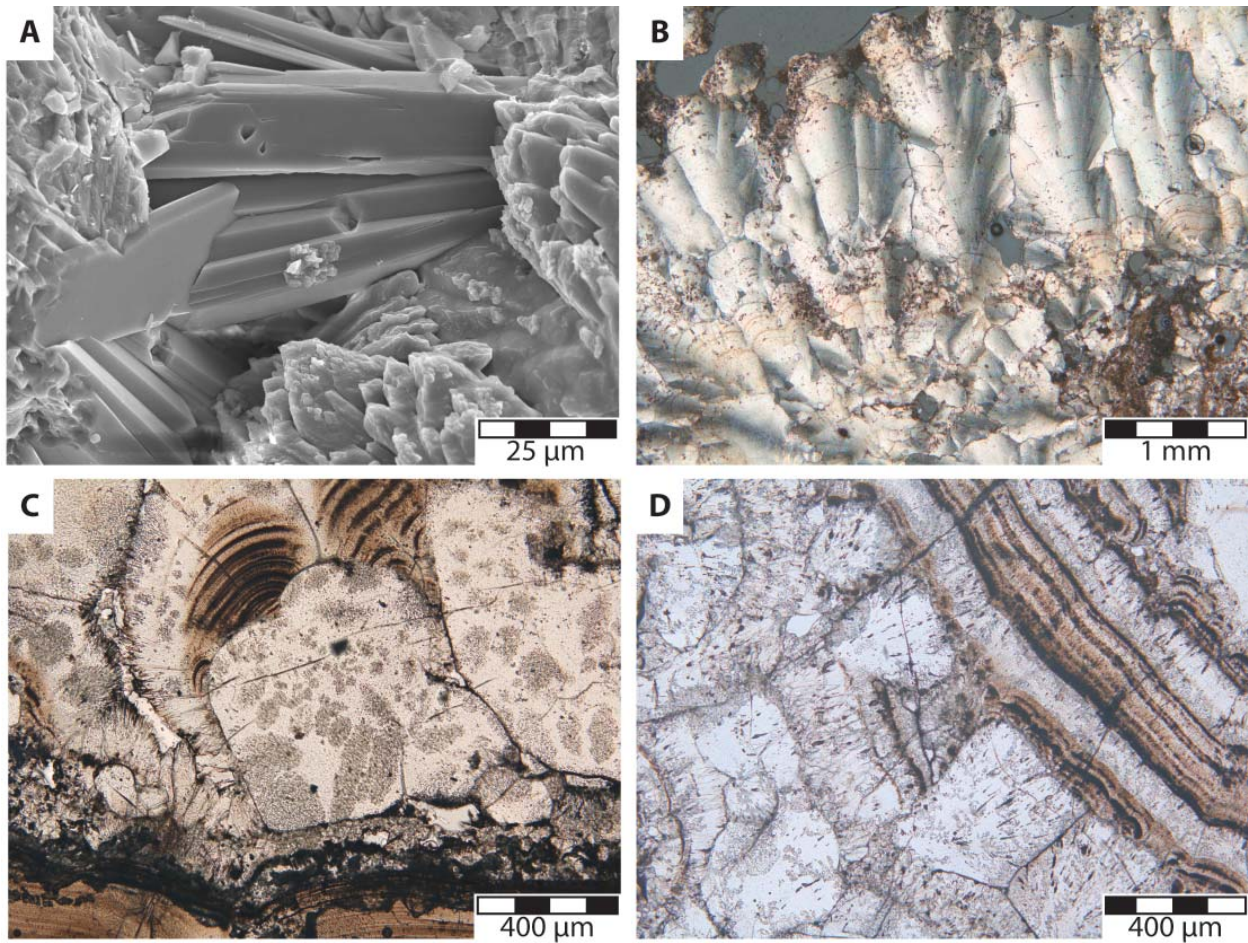


Figura 4.35. A. Imagen de SEM de cristales fibrosos de aragonito (centro de la imagen) rodeados por cristales o masas anhedrales de calcita (depósitos medios). B. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* cruzados) de una textura laminar fibrosa fuertemente modificada por cementación entre las fibras primarias, quedando estas preservadas (depósitos proximales). C. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de una textura fibrosa con un parche que preserva texturas fibrosas en su interior (depósitos medios). D. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de agregados fibrosos con disposiciones radiales incluidos en masas cristalinas ("pseudo-monocristales", ver explicación en el texto) (depósitos medios).

sistema ni a escala de afloramiento, dada la complejidad y diversidad de dichos cambios diagenéticos.

**Cementación:** En términos generales se observan dos grandes tipos de cementaciones, en función de que se encuentren en la porosidad o en la microporosidad. El primer tipo es el que se encuentra en la porosidad (poros > 0.06 mm; Choquette y Pray, 1970; Chafetz, 2013), existente entre los distintos componentes o partículas que forman las microfacies, así como en la porosidad que pueda afectar a la roca. El segundo tipo de cementación se encuentra en la microporosidad (tamaños inferiores a 0.06 mm; Choquette y Pray, 1970; Chafetz, 2013), que en el caso de travertinos y tobas se encuentra en el interior de los componentes que forman las distintas microfacies.

Los cementos que se encuentran en la porosidad de tamaño superior a 0.06 mm pueden ser de (i) cristales fibrosos a aciculares, excepcionalmente prismáticos, o bien de (ii) cristales *bladed* y equidimensionales con distintas morfologías.

Los cementos de cristales fibrosos y aciculares se presentan como empalizadas de cristales perpendiculares a la superficie sobre la que crecen, o bien como agregados radiales como abanicos, formando orlas alrededor de partículas como oncoides o plaquetas, o tapizando las paredes de poros (Fig. 4.34A, B). Los cristales presentan longitudes de entre 60 y 80  $\mu\text{m}$ , si bien pueden ser mayores. Se encuentran en porosidades de tipo fenestral y de tipo *burrow* en relación con estromatolitos de láminas de esferulitos, así como en la porosidad interpartícula e intrapartícula de burbujas con cubiertas, entre otros. Son los cementos más comunes en los depósitos proximales y aparecen frecuentemente en los depósitos medios, estando ausentes en los distales. Los cristales prismáticos (de anchuras más constantes en comparación con los *bladed*) aparecen más raramente. Se encuentran como cristales de varios cientos de micrómetros de longitud, solitarios o formando abanicos en porosidad de tipo *vug*, relacionados con texturas muy modificadas por diagénesis (Fig. 4.34C).

Los cementos de cristales *bladed* y equidimensionales (al menos en comparación con los fibrosos y aciculares dominantes en el barranco) suelen aparecer formando orlas alrededor de partículas como oncoides en depósitos proximales, presentando típicamente contactos corrosivos entre ambos (Fig. 4.34D) o cubriendo las paredes de poros. Los tamaños son de varios micrómetros a decenas de micrómetros. Las morfologías son variadas, siendo comunes las formas prismáticas a *bladed* (similares a los prismáticos pero con mayor anchura en su ápice que en su base) (Fig. 4.34D), y menos comunes los cristales “en diente de perro” (Fig. 4.34E) (*dog tooth*; cristales escalenoédricos a romboédricos con terminaciones en ángulos agudos muy marcados), que solo se encuentran en el afloramiento de El Pozo. Son menos comunes los mosaicos de esparita de cristales anhedrales, encontrándose en poros de pequeño tamaño y asociados a matrices micríticas recristalizadas.

En depósitos distales no se observan ninguno de los cementos anteriormente descritos. Las partículas sedimentarias como oncoides o intraclastos, aparecen unidas por un encostramiento consistente en láminas irregulares, micríticas, semejante a los de los estromatolitos laminares densos de los depósitos distales. Si bien estos encostramientos suelen aparecer recubriendo las paredes de la porosidad interpartícula, pueden presentar engrosamientos gravitacionales desde el techo hacia abajo (Fig. 4.34F).

Los cementos que se encuentran en la microporosidad (tamaños de poro inferiores

a 0.06 mm) existente en los distintos componentes con texturas primarias fibrosas, consisten en masas criptocristalinas que eventualmente pueden mostrar terminaciones prismáticas subhedrales (Fig. 4.35A) que pueden unirse para formar (pseudo) monocristales.

Este tipo de cemento puede llegar a recubrir parcial o totalmente los distintos componentes (oncoides, abanicos, dendritas, etc.), difuminando sus texturas originales (fibrosas con bandeados las más comunes) e incluso llegando a obliterarlas. El resultado es un componente con una textura masiva de aspecto cristalino que incluye las fibras primarias (Fig. 4.35B), o un parche de la misma textura sobreimpuesto a una textura fibrosa (Fig. 4.35C, D) y que presenta típicamente extinción ondulante bajo luz plano-polarizada.

En ocasiones se puede haber producido una recristalización agradable en las fibras, engrosándolas, pero posteriormente estas mismas fibras acaban siendo englobadas por el cemento. Esto se observa en todos los depósitos, incluidos los distales, en los que los cristales primarios que forman los distintos componentes de cada microfacies también presentan morfologías aciculares o fibrosas de muy poco grosor. Este proceso no lleva aparejados otros procesos de cementación en la porosidad circundante, sino que se restringe al componente carbonático, siendo esto particularmente evidente en depósitos distales.

*Interpretación:* El primer tipo de cementos, precipitados en la porosidad (>0.06 mm) presenta características propias de condiciones freáticas en general (Flügel, 2004; Pentecost, 2005; Armenteros, 2010; Chafetz, 2013). La excepción se encuentra en los depósitos distales, donde los cementos gravitacionales sugieren la existencia de condiciones vadosas (Flügel, 2004; Armenteros, 2010). Los cristales fibrosos y aciculares de estos cementos sugieren mineralogía aragonítica, mientras que las morfologías prismáticas y más equidimensionales serían calcíticas (Tucker y Wright, 1990; Flügel, 2004). Los distintos tipos de cementos, así como la variedad de formas que exhiben estarían controlados por factores como la relación roca/agua,  $pCO_2$ , o contenidos en  $Mg^{2+}$  de las aguas entre otros (Tucker y Wright, 1990; Flügel, 2004; Armenteros, 2010).

El segundo tipo de cementos son los formados en la microporosidad (<0.06 mm) de los distintos componentes. Si bien el producto resultante, que ha sido denominado aquí informalmente como (pseudo)monocristal, ha sido atribuido a procesos de recristalización (Pentecost, 2005), la preservación de los cristales primarios englobados por el mineral secundario indica un proceso de cementación. El hecho de que se produzca esta cementación en la microporosidad sin que esta vaya acompañada (necesariamente)



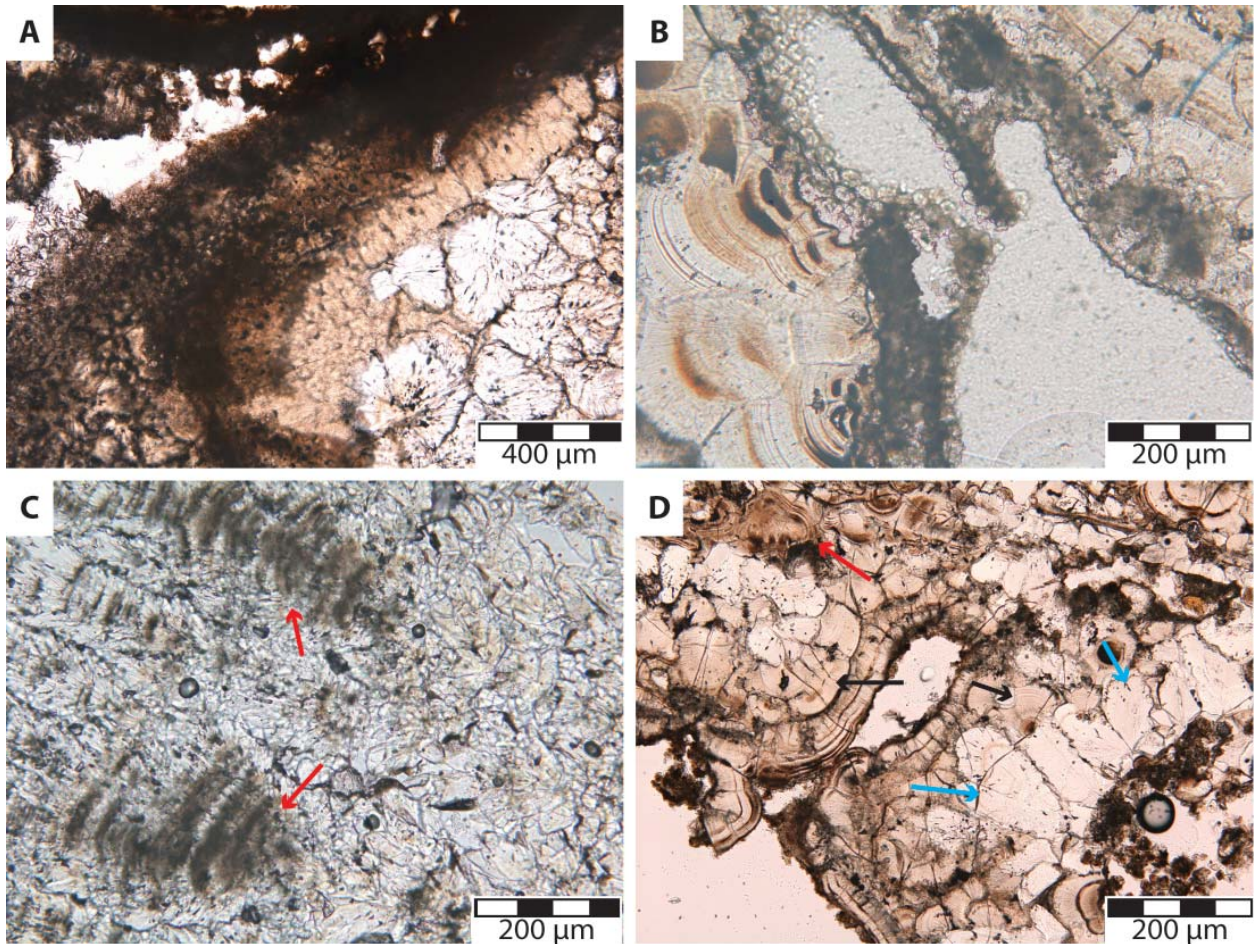


Figura 4.36. Imágenes de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de: A. Micritización de texturas fibrosas previas desde el poro (parte superior izquierda), que aparecen preservadas hacia el centro, mientras que hacia la derecha de la imagen aparecen texturas cristalinas debidas a cementación-recristalización (depósitos medios). B. Micritización de texturas laminares a favor de un poro (depósitos medios). C. Incremento en el tamaño cristalino (recristalización agradante) de una textura primaria laminar, parcialmente preservada (flechas). D. Muestra en la que se observa una textura primaria fibrosa (flecha roja), la misma textura habiendo sufrido recrystalización agradante de las fibras (flechas negras) y por último una textura de recrystalización agradante y cementación entre las fibras (flechas azules), siendo evidentes las diferencias entre unas texturas y otras (depósitos proximales).

de cementación en la porosidad de mayor tamaño, sugiere que, o bien la microporosidad se encontraba saturada en agua y la porosidad no, o bien ambas estaban saturadas en agua, pero se produjeron efectos inhibitorios en la porosidad que no afectaron a la microporosidad. Chafetz (2013) analiza esta microporosidad en microfacies travertínicas, concluyendo que esta no está conectada con la porosidad. Esto podría explicar que hubiera diferencias notables en los procesos que afectan a los componentes (oncoides, abanicos, plaquetas, etc.) y a los poros ( $>0.06$  mm) adyacentes a estos. Además la inhibición, por ejemplo por efecto de altas concentraciones de magnesio, o por la presencia de materia orgánica en proceso de descomposición (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010), podría tener un papel destacado en los depósitos distales, donde ningún poro aparece



cementado.

Micritización: Aunque afecta poco a estos depósitos, se observan dos tipos. Uno aparece ligado a poros y fracturas y produce masas de micrita atacando cristales fibrosos y masivos (Fig. 4.36A, B), mientras que el otro se restringe a los ápices de cristales produciendo una superficie micrítica fina e irregular, o bien penetrando en los cristales formando entramados lineales. El primer tipo aparece excepcionalmente en depósitos proximales y medios, mientras que el segundo se encuentra en todos los depósitos.

*Interpretación:* Ha sido frecuentemente atribuida a la actividad microbiana (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010; Okumura et al., 2012, 2013a, b), probablemente en una situación de menor energía que la que ha formado el cristal previo, que permite a los microorganismos alterar la superficie sedimentaria expuesta e incluso penetrar en ella, modificando la textura primaria (Okumura et al., 2012, 2013a, b). Para que la micritización se produjera por vía inorgánica, sería necesario que se produjeran disolución y precipitación, en una situación de elevada tasa de nucleación (a pequeña escala, de forma muy localizada). Si bien esta situación no parece muy probable, el cambio en el tamaño cristalino podría ir acompañado de inversión aragonito-calcita, lo cual podría favorecer esta micritización (Martín-García et al., 2011, 2014). Por tanto, aunque lo más probable es que la micritización se produjera a consecuencia de la actividad microbiana, no puede descartarse que, eventualmente, se pudieran haber producido micritizaciones de carácter fundamentalmente inorgánico acompañadas de inversión.

Neomorfismo: Los procesos que se observan son principalmente recristalización agradable, y en menor medida inversión aragonito-calcita.

Recristalización agradable: Los cristales fibrosos de agregados como dendritas y abanicos presentan engrosamientos frecuentemente en los ápices. En otras ocasiones, el recrecimiento se produce a lo largo del cristal, incrementando su anchura (Fig. 4.36C, D). En todos los casos, se observa un cambio de color con respecto a las fibras sin recristalizar, del pardo primario a un color blanco o crema, así como un cierto difuminado de la textura primaria. Esta recristalización se observa principalmente en depósitos proximales y medios. En el caso de micrita se observa la recristalización a microesparita en matrices generalmente muy porosas, con cementación frecuentemente asociada, dando lugar a una textura cristalina con aspecto anubarrado, aunque la textura primaria es frecuentemente reconocible. La recristalización a microesparita se observa en todos los depósitos.

Inversión aragonito-calcita: Este proceso aparece íntimamente relacionado con la cementación en la microporosidad, descrita anteriormente. Si bien lo habitual es que

dentro de los llamados *monocristales* se observen preservadas las fibras primarias dando lugar a una cementación, en ocasiones estas o bien no se encuentran preservadas, o bien se observan relictos opacos delineando la dirección de las fibras. Es decir, a diferencia de la cementación en la microporosidad, aquí además se produce un cambio polimórfico de aragonito a calcita, perdiéndose la mineralogía primaria. Este proceso solo se observa en los depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* Los procesos de neomorfismo están fuertemente controlados por la estabilidad de las fases minerales originales, el tamaño cristalino o de grano/partícula, así como de la disponibilidad de agua para que tengan lugar las reacciones químicas (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010).

Recristalización agradante: El incremento de tamaño se produce a partir de soluciones saturadas mediante un proceso de disolución-precipitación conocido como *Ostwald ripening* (*lit.* maduración Ostwald), que progresivamente tiende a formar un cristal más estable (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010). Por tanto, este aumento del tamaño cristalino representa un incremento en la estabilización del mineral original, como ocurre en el cambio de micrita a microesparita, o en los recrecimientos apicales o en todo el cristal, observados en el aragonito. Esto sugiere que estos minerales, metaestables por su mineralogía o fácilmente solubles por su pequeño volumen en relación a su superficie, tienden a estabilizarse en el medio acuoso en el que se han formado.

Inversión aragonito-calcita: el cambio mineral implica dos procesos, la disolución gradual del mineral original (aragonito), y la precipitación de calcita en su lugar y cementando la porosidad adyacente (Armenteros, 2010). Por tanto, cuando se observa que los cristales primarios, frecuentemente fibrosos, no están preservados en el interior de un (pseudo)monocristal, habrían tenido lugar los dos procesos indicados anteriormente. En consecuencia, en el caso más habitual de encontrar los cristales fibrosos primarios preservados en el interior del monocristal, solamente se habría producido el proceso de precipitación de la fase secundaria y no la disolución del mineral primario. Esto sugiere que el proceso de precipitación de la fase secundaria era mucho más rápido que el de disolución de la fase primaria, en general. Por lo tanto, solo en los casos en los que se hayan producido ambos procesos anteriormente indicados se podría hablar de procesos neomórficos o recristalización.

Disolución: No se observan en general rasgos de disolución importantes. Los procesos de disolución observados aparecen frecuentemente ligados a subambientes de cascada y cueva de cascada (o similares), produciendo porosidad de tipo *vug* y tamaños relativamente grandes, de varias decenas de centímetros. Estos procesos son

frecuentemente posteriores a otros como recristalizaciones y cementaciones.

*Interpretación:* Se produce como consecuencia de la entrada de aguas subsaturadas en condiciones vadosas, por efecto de mezcla de aguas vadosas y freáticas, o en un caso general por la mezcla de aguas de distintas composiciones y/o pH y temperaturas (Pentecost, 2005; Goldstein, 2008; Armenteros, 2010). La disolución aparece principalmente restringida a subambientes de cascada y similares, y no parece un fenómeno generalizado en el contexto del barranco. La entrada de aguas de lluvia (subsaturadas), afectarían a todos los depósitos en mayor o menor medida. Por ello, podría deberse a fenómenos que afectan a dichos subambientes y no al resto.

Descomposición de la materia orgánica: Un tipo de porosidad secundaria que se produce en todos los depósitos, pero especialmente en los distales, es la porosidad móldica de distintas partes de plantas producida por la descomposición de los componentes orgánicos.

*Interpretación:* La descomposición de elementos orgánicos, principalmente de origen vegetal, puede tener lugar inmediatamente después de su enterramiento en micrita (en el caso de fitoclastos), o bien tras su encostramiento por carbonato (tallos con cubiertas, oncoides con núcleos fitoclásticos). Los procesos de descomposición de la materia orgánica pueden provocar la disolución de carbonatos (no se observa), e inhibir su precipitación (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010). Esto último sí podría haber ocurrido, como indican las porosidades móldicas sin ningún tipo de cemento en los depósitos distales.

#### **4.2.6. Porosidad**

Se resume aquí la variedad de porosidades tanto primarias como secundarias observadas en los carbonatos de Azuaje.

Se encuentran porosidades interpartícula en acumulaciones de componentes como ooides, oncoides e intraclastos, porosidad intrapartícula en las burbujas con cubierta, o porosidades de tipo *shelter* (refugio) en acumulaciones de plaquetas, que es morfológicamente similar a una porosidad fenestral (Pentecost, 2005; Chafetz, 2013). Por otra parte, aunque Choquette y Pray (1970) consideran toda porosidad entre dos cristales como secundaria, la porosidad intercristalina sería primaria en el caso de que los cristales también lo sean. La porosidad primaria presenta mayores tamaños generalmente en depósitos distales, por el mayor tamaño de las partículas sedimentarias

(oncoides, intraclastos).

Otros tipos de porosidad que se observan en los depósitos del barranco es de fractura, de tipo *vug*, *burrow* y móldica.

La porosidad de fractura aparece restringida a depósitos relacionados con subambientes de cascada, que *a priori* serían los más susceptibles de romperse. Las fracturas son de varios cientos de micrómetros a pocos milímetros de separación entre las paredes y longitudes de varios centímetros a decenas de centímetros.

La porosidad de tipo *vug* se debe a procesos de disolución y se encuentra también en depósitos de cascada y similares, aunque puede aparecer en otros casos.

La porosidad de tipo *burrow* aparece en depósitos proximales y medios como consecuencia de la actividad de las larvas de tricóptero en *boundstones* estromatolíticos laminares de esferulitos.

La porosidad móldica, principalmente debida a la descomposición de restos vegetales se encuentra a lo largo de todos los depósitos del barranco, y muy especialmente en los distales. Sugiere que las condiciones del sistema no eran propicias para la preservación de la materia orgánica.

### **4.3. Discusión y conclusiones parciales del capítulo.**

#### **4.3.1. Características de los depósitos y su relación con la fracturación**

El sistema de Azuaje consistía en una serie de manantiales situados a distintas alturas en las laderas del barranco, cuyas aguas formaron depósitos colgados. Estos manantiales alimentaban un sistema fluvial en el fondo del barranco hasta el final de la zona superior del área de estudio, punto a partir del cual el sistema fluvial continuaba aguas abajo sin aportes reconocibles desde manantiales (Fig. 4.37).

En la parte proximal del sistema los depósitos se desarrollaron en dos situaciones. La primera situación es de alta pendiente y los depósitos presentan morfologías en abanico. Estas morfologías son comunes en manantiales situados en laderas de alta a muy alta pendiente como sucede en los Alpes Orientales (Sanders et al., 2011), o en la provincia china de Yunnan (Jones y Peng, 2014), entre otros muchos casos. La segunda situación es la de laderas con pendientes muy variables y morfologías escalonadas. En este caso no es fácil trazar la morfología de los depósitos y por ello hay que recurrir a las facies y a los distintos elementos morfológicos que componen los afloramientos para hacer la



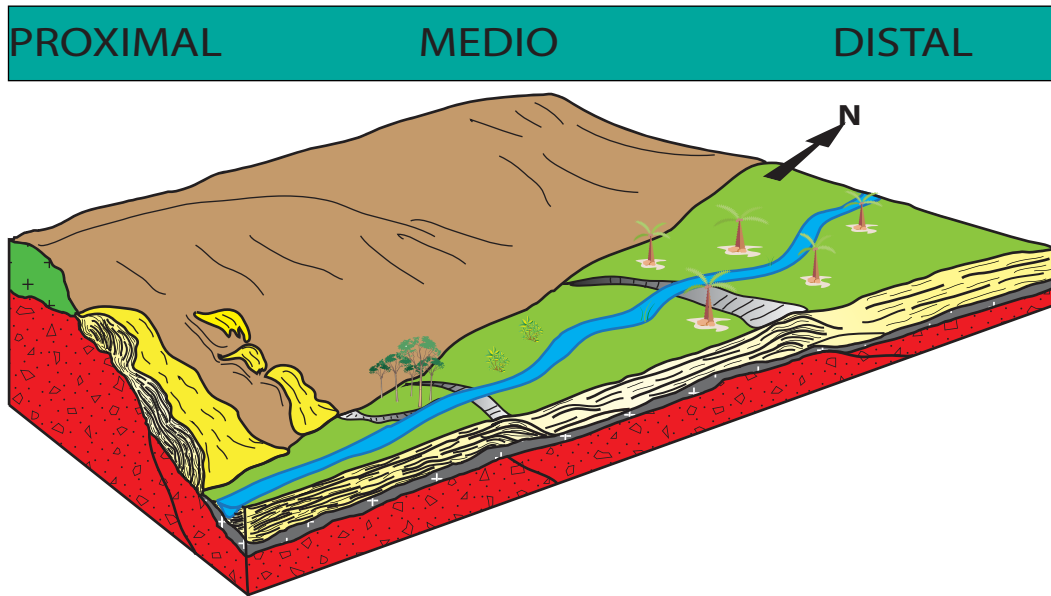


Figura 4.37. Esquema del sistema fluvial y de manantiales del Barranco de Azuaje, durante el período de depósito de travertinos y tobas.

interpretación de los distintos subambientes (Arenas-Abad et al., 2010; Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014; Della Porta, 2015). Los depósitos colgados en zonas de pendiente escalonada presentan cascadas y cataratas en saltos verticales, depósitos de pendiente, así como barreras con y sin desarrollo de poza aguas arriba. Este tipo de depósitos presentan características que permiten su interpretación como montículos o cuñas con morfologías escalonadas (Della Porta, 2015). Esto implica que existe un fortísimo control de la pendiente y de la morfología de la ladera sobre la morfología de estos depósitos colgados. No obstante la morfología y pendiente de la ladera no parece controlar la posición y distribución de los depósitos colgados, ya que estos se formaron en distintas situaciones a lo largo del barranco.

Una cuestión destacable es la relación de los depósitos proximales con fracturas. Los manantiales, y en consecuencia los depósitos formados a partir de las aguas que salen de ellos, se sitúan habitualmente en el flanco hundido de fracturas normales (*hanging wall*) (Hancock et al. 1999). En Azuaje, esta situación correspondería a la ladera oriental, en relación a la fractura que discurre siguiendo la traza del barranco, vista en el Capítulo 3. Sin embargo, la mayoría de los depósitos aparecen en la ladera occidental, es decir en el bloque levantado (*footwall*). Los depósitos parecen estar en relación con fracturas normales de menor entidad, oblicuas a la traza del barranco. Una posible explicación para que los manantiales aparezcan en el bloque levantado en lugar del hundido podría estar en relación con la posición del contacto entre la Brecha Roque Nublo, más permeable, y los materiales plio-pleistocenos, más impermeables. En la ladera oriental, teóricamente

sobre el flanco hundido de la fractura, aparecen los materiales plio-pleistocenos menos permeables prácticamente a la altura del cauce, mientras que en la ladera del bloque levantado aparece la Brecha Roque Nublo, más permeable sobre todo por fracturación (Custodio, 2004; Hancock et al., 1999). Esto sugiere que las fracturas oblicuas a la traza del barranco (y a la fractura que discurre en paralelo a este) sirvieron como conductos para la salida del agua subterránea a superficie (Hancock et al., 1999; Gandin y Capezzuoli, 2014) y controlaron la posición y distribución de los depósitos proximales.

En general, se observa que los depósitos aparecen en relación con fracturas abiertas, que no presentan desplazamientos aparentes ni durante ni después del depósito de los carbonatos, e incluso en algún caso se observan estas fracturas recubiertas por la lava de fondo de barranco. Por tanto, la fracturación sería anterior, no solo a los depósitos de carbonato, sino también al emplazamiento de la lava de fondo de barranco. En consecuencia, y teniendo en cuenta la relación entre fracturas y manantiales, sería posible la actividad de los manantiales con anterioridad a la lava.

En cambio, coincidiendo con el depósito de mayor pendiente y morfología en abanico (afloramiento 3) se observan fracturas sinsedimentarias, ya que cortan sustrato y travertino, y están además cementadas por costras cristalinas. La cementación rápida de estas fracturas podría haber influido en los procesos de ladera, ralentizándolos, al menos localmente. Esto sugiere que si bien en el contexto general la fracturación es anterior a la lava de fondo de barranco y a los carbonatos, en algunos casos hubo fracturación activa durante el depósito.

La parte media del sistema era un sistema fluvial compuesto por barreras-cascadas que aguas arriba formaban pozas de tamaños variables, y aguas abajo pasaba a zonas de rampa distales a la cascada, o bien a otra poza. Estos rasgos son característicos de sistemas fluviales escalonados de alta pendiente (Arenas et al., 2014). Por tanto, en conjunto la parte media del sistema consistiría en un sistema escalonado, con pendiente alta en general.

La parte distal del sistema se interpreta como un ambiente fluvial sin aportes (aparentes) de manantiales. En los depósitos distales se observan facies relacionadas con el relleno de canales tales como barras fluviales (*rudstones*), que pueden llegar a generar barreras que desarrollan una pequeña cascada con tallos colgantes con cubiertas y una zona remansada inmediatamente aguas arriba, con zonas palustres y de ribera formadas por empalizadas de tallos con cubiertas. Se correspondería con un tramo fluvial de pendiente más moderada que el anterior (Arenas et al., 2014), pero con saltos o rampas cortas de 2-3 m de desnivel, que habrían generado tramos con mayor

velocidad de corriente. El hecho de que la sedimentación en el sistema fluvial parezca relacionada con escalones morfológicos del sustrato es un rasgo frecuente (Arenas et al., 2014; Della Porta, 2015). En estos escalones se genera la sedimentación de manera que se forman cuñas sedimentarias. Estas cuñas sedimentarias pueden tener mayor o menor longitud en función de la magnitud y frecuencia de los saltos verticales (Arenas et al., 2014). De esta forma, parece que los escalones son mayores y más frecuentes en los depósitos medios como muestra la poca longitud de estos afloramientos, mientras que en depósitos distales la longitud de la cuña sedimentaria sería mayor debido a la menor frecuencia y magnitud en los saltos a lo largo de dicho tramo.

En conjunto parece se trata de un sistema fluvial escalonado con una parte superior (depósitos medios) de mayor pendiente y alimentada por manantiales desde las laderas, y una parte inferior (depósitos distales) de menor pendiente.

En el caso de los depósitos fluviales, es decir medios y distales, las fracturas influyeron en la morfología escalonada del fondo del barranco, y por tanto condicionaron su geometría y posición, y la longitud de los depósitos, que en general parecen ser mayores en los depósitos distales, debido a los menores saltos verticales y a las mayores longitudes de las rampas al pie de cada salto (Arenas et al., 2014; Della Porta, 2015). A pesar de que no hay evidencias de la presencia de manantiales a la altura del cauce, estas fracturas podrían haber contribuido a la salida de aguas subterráneas en el fondo del barranco, tanto en los depósitos medios como en los distales. Este tipo de situaciones son comunes en contextos fluviales con sedimentación carbonática (Özkul et al., 2014; Auqué et al., 2009, 2013) y no pueden ser descartadas en Azuaje, dada la relación de las fracturas con manantiales en este tipo de sistemas (Hanckok et al., 1999).

#### **4.3.2. Procesos dominantes en la formación de los depósitos**

Las texturas primarias observadas en los depósitos proximales y medios son semejantes a las descritas en travertinos (Jones y Renaut, 2010; Gandin y Capezzuoli, 2014). Los procesos a los que se atribuye el control sobre la formación de este tipo de texturas son la degasificación de  $\text{CO}_2$  y la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  a altas tasas, aunque también puede haber contribución de otros procesos como la evaporación (Jones y Renaut, 2010; Kele et al., 2011; Gandin y Capezzuoli, 2014). Se trata por tanto de precipitación bajo condiciones de desequilibrio químico fuerte.

Las distintas microfacies que presentan las calizas autóctonas (depositadas *in situ*), indican velocidades de corriente y/o tasas de precipitación diferentes. Estos dos

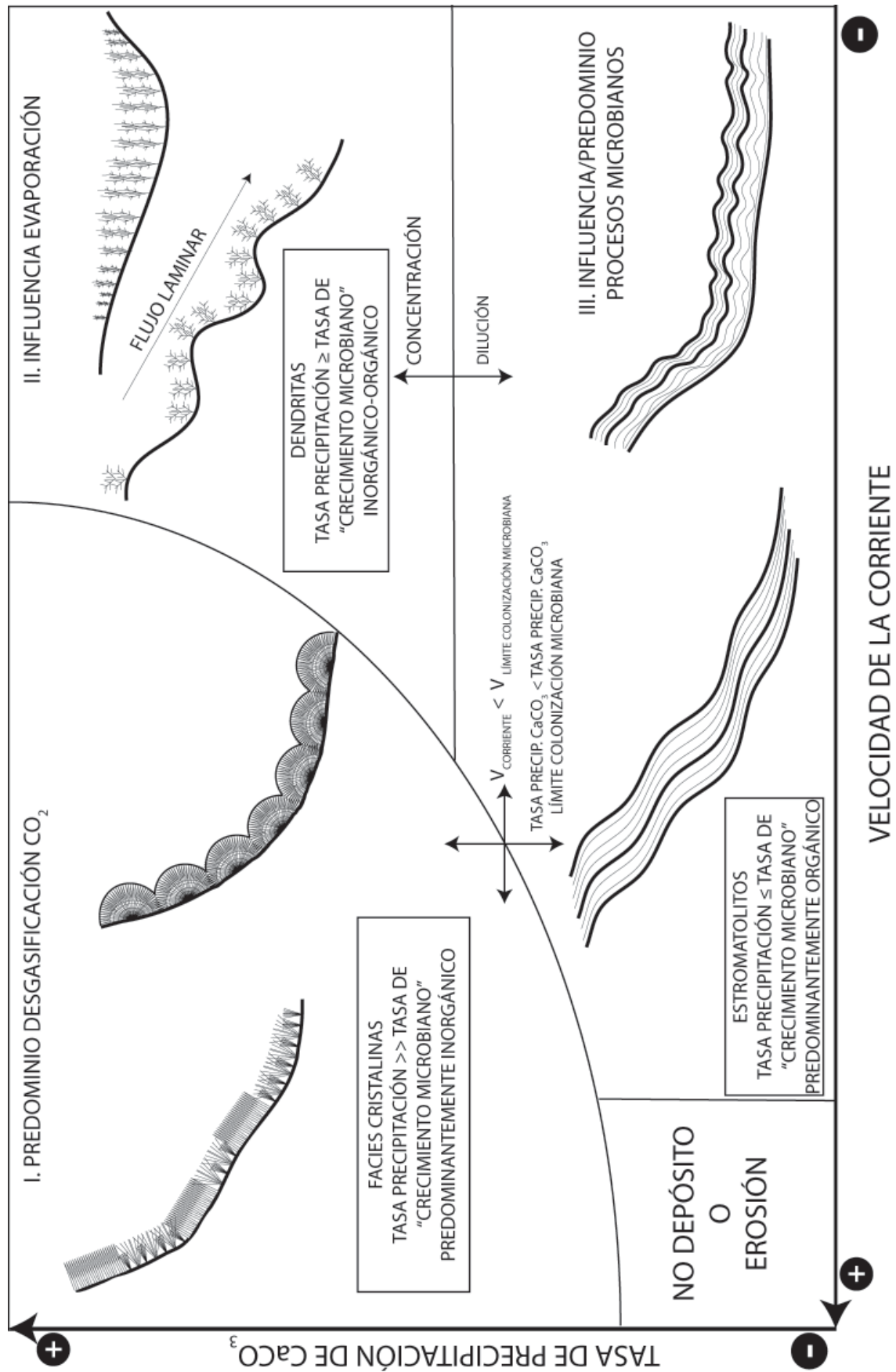


Figura 4.38. Esquema de las distintas calizas autóctonas de travertinos y tobas en relación con la tasa de precipitación de carbonato cálcico y de la velocidad de la corriente, factores relacionables con procesos abiogénicos, biogénicos y mixtos.



parámetros están relacionados a su vez con los procesos más habituales como son la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , la evaporación, o los procesos microbianos (Jones y Renaut, 2010; Okumura et al., 2012, 2013a, b; Gandin y Capezzuoli, 2014). De acuerdo con estos dos parámetros principales, las microfacies cristalinas, estromatolíticas y dendríticas se situarían en tres campos diferentes (Fig. 4.38). Las microfacies cristalinas se sitúan en el campo I, en el que tanto la velocidad de la corriente como la tasa de precipitación son relativamente altas, siendo la desgasificación mecánica de  $\text{CO}_2$  el proceso predominante. Las microfacies estromatolíticas se sitúan en el campo II, en el que tanto la velocidad de la corriente como la tasa de precipitación son en general inferiores, predominando los procesos microbianos. El campo III incluye las microfacies dendríticas, en condiciones en general de baja o muy baja velocidad de la corriente y tasa de precipitación relativamente elevada, siendo la evaporación el proceso predominante. Existe un valor de velocidad de la corriente a partir del cual los microorganismos no son capaces de colonizar las superficies sedimentarias (Gandin y Capezzuoli, 2014). Así mismo, existe un valor límite de la tasa de precipitación por encima del cual los microorganismos no son capaces de mantenerse en, o a la distancia óptima de, la superficie de sedimentación (Gradzinski, 2010); es decir, la tasa de precipitación de  $\text{CaCO}_3$  excede la capacidad de mantenerse en una posición idónea (motilidad) de los microbios. El límite entre las microfacies cristalinas y las dendríticas lo define la velocidad de la corriente, menor y de carácter laminar en el caso de las dendritas, que podrían tener una componente biogénica importante. Las microfacies dendríticas se formarían bajo una mayor influencia de la evaporación en comparación con las de los estromatolitos (Arenas-Abad et al., 2010; Okumura et al., 2012, 2013a, b; Gandin y Capezzuoli, 2014; Berrendero et al., 2016).

Las microfacies observadas en los depósitos distales son netamente diferentes de las del resto de depósitos, siendo similares a las descritas como típicas de depósitos de toba fluvial (Arenas-Abad et al., 2010). Los procesos de formación de tobas también involucran la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , pero no solo de manera inorgánica, sino también mediante la actividad de organismos fotosintéticos (Andrews et al., 1997; Arenas-Abad et al. 2010).

Por otra parte, muchas texturas primarias se encuentran modificadas diagenéticamente. Estas modificaciones suceden principalmente en condiciones freáticas (Pentecost, 2005; Armenteros, 2010) en los depósitos proximales y medios. Esto indica que la porosidad de los carbonatos estaba saturada en agua, y que esta agua debía tener altos índices de saturación de calcita (y probablemente de aragonito).

Las texturas de los depósitos distales muestran modificaciones diagenéticas que afectan principalmente a la microporosidad. Es decir, dicha microporosidad se encontraba

saturada en agua capaz de precipitar calcita, en condiciones predominantemente freáticas. Por tanto, la escasez de cementaciones en la porosidad de mayor tamaño, no parece fácilmente explicable. Si, como se ha planteado anteriormente, hubiera existido un efecto inhibitorio para la cementación de la porosidad, fundamentalmente móldica, este podría estar relacionado con un mayor contenido en materia vegetal.

No ha sido posible el establecimiento de secuencias diagenéticas generales, ni a nivel del sistema ni a escala de afloramiento, dada la complejidad y diversidad de dichos cambios diagenéticos.

#### **4.3.3. Alternancias y variaciones de facies: funcionamiento del sistema y su relación con el clima y el crecimiento de los depósitos**

En los distintos depósitos se observan alternancias entre diferentes microfacies y la repetición de estas en la vertical, como por ejemplo las acumulaciones de oncoides, encostrados por *boundstones* estromatolíticos laminares. Estas variaciones han sido atribuidas en sistemas activos a variaciones estacionales, las cuales controlan los cambios anuales en velocidad de la corriente y saturación en  $\text{CaCO}_3$  (Kano et al. 2003; Okumura et al., 2012) y por tanto, están fuertemente controladas por el clima.

Por otra parte, la erosión y la micritización microbiana confirman la existencia de variaciones en las condiciones hidrodinámicas y las tasas de sedimentación. Esto, junto con las variaciones de facies descritas, sugiere un patrón estacional con momentos de baja energía (estiaje) con alta saturación del agua y evaporación e incluso interrupción en la sedimentación, momentos de energía relativamente alta y precipitación debida a desgasificación de  $\text{CO}_2$ , y eventos de crecida en los que se producía erosión.

Los patrones de apilamiento de las alternancias de facies, así como los cambios laterales y verticales de facies, muestran patrones de agradación y de progradación con agradación. Estos patrones son claros en subambientes de barrera-cascada y poza. Es común observar como las cascadas presentan desarrollos verticales con avances horizontales en la dirección de la corriente de agua, colocándose progresivamente las facies de barrera sobre las de cascada, y las de la poza aguas arriba de esta sobre las facies de barrera previas. En otros casos, solamente se observan patrones de apilamiento vertical, como ocurre en muchas alternancias de microfacies. Estas secuencias son agradantes, aunque también podrían progradar, si bien esto último no es observable en muchos casos, o está sujeto a criterios interpretativos. El crecimiento de este tipo de depósitos carbonáticos presenta una fuerte componente autocíclica, esto es,

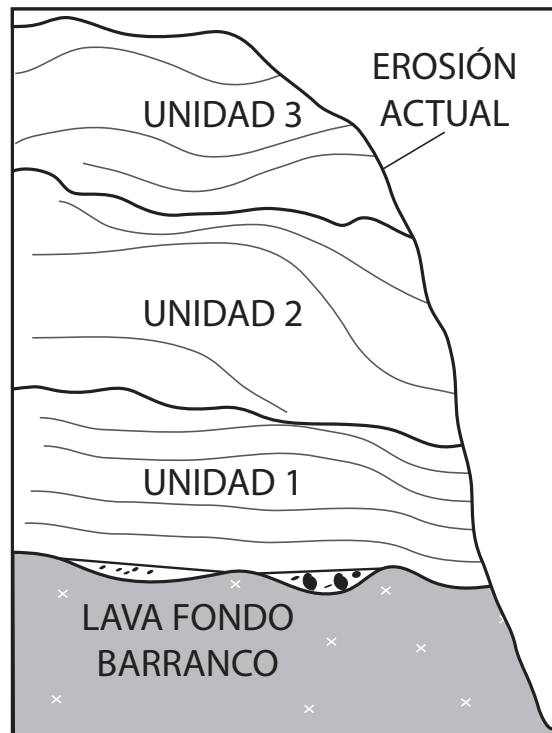


Figura 4.39. Esquema de las distintas unidades sedimentarias observadas en los depósitos medios y proximales, así como las relaciones entre los carbonatos y la erosión sobre la lava de fondo de barranco así como los depósitos clásticos sobre esta.

presenta controles propios del sistema, que no pueden ser interpretados en términos de variaciones climáticas o actividad tectónica, como se hace en el análisis estratigráfico secuencial clásico (Arenas et al., 2014; Della Porta, 2015).

En el caso de los depósitos fluviales (medios y distales), se observan cicatrices erosivas de importancia, semejantes a las descritas como consecuencia de varios ciclos de sedimentación y erosión, donde se produce el depósito de una cuña de sedimento, su erosión y el subsiguiente depósito de una nueva cuña sedimentaria, progradando y agradando sobre la anterior (Arenas et al., 2014). En este tipo de situaciones, la agradación y progradación con agradación estarían en relación con velocidades de la corriente y cantidades de agua (caudal o descarga) relativamente bajas a medias (Arenas et al., 2014).

#### 4.3.4. Historia geológica de los travertinos y tobas del barranco de Azuaje

Los depósitos clásticos presentes en la base de muchos depósitos carbonáticos, así como la incisión erosiva de la lava de fondo de barranco parcialmente rellena con pequeños parches de carbonato que han resistido a la erosión, apuntan a la existencia de un período erosivo tras el emplazamiento de la lava de fondo de barranco y hasta el

comienzo de la precipitación de carbonato en el sistema fluvial.

Los depósitos proximales aparecen en ocasiones relacionados con la lava de fondo de barranco, siendo claramente observables que los carbonatos son posteriores. No obstante esta relación no se da en otros depósitos situados en zonas más altas de las laderas, de forma que no se puede aseverar que sean también posteriores al emplazamiento de la lava y su posterior erosión.

La Unidad 1 (U1) supone (Fig. 4.39) el inicio de la precipitación carbonática en ámbito fluvial, representando por tanto el establecimiento del sistema fluvial carbonático. Se deposita directamente sobre la topografía erosiva del fondo del barranco y sobre los depósitos clásticos presentes en él. Presenta una tendencia fundamentalmente agradante, aunque con progradación, lo que podría sugerir bajas descargas y velocidades del agua durante el depósito de esta unidad (Arenas et al., 2014). Su discontinuidad a techo consiste fundamentalmente en un cambio en el estilo sedimentario, que en algunos puntos aparece acompañado de erosión. Este evento erosivo que pone fin a la sedimentación de la U1 es de una duración indeterminada. Podría deberse a un evento erosivo excepcional o de alto período de recurrencia, o bien deberse a una parada o ralentización de la sedimentación con la consiguiente erosión.

La Unidad 2 (U2) (Fig. 4.39) se sitúa rellenando o amoldándose a la discontinuidad erosiva previa, y en general se caracteriza por la progradación de cascadas y barreras-cascadas sobre la unidad precedente. Dentro de esta unidad se observa que las clinoformas que componen las barreras-cascadas presentan una tendencia fundamentalmente agradante, con progradación en mayor o menor medida. Esta situación de aparente predominio de la agradación en el fondo del barranco podría deberse a descargas y velocidades del agua relativamente bajas en escalones de distintas inclinaciones (Arenas et al., 2014). La discontinuidad a techo de la U2 es claramente erosiva y además lleva aparejada un cambio en el estilo sedimentario. Como ocurre con la discontinuidad a base de la U2, la duración de la discontinuidad de techo tampoco puede ser precisada.

La Unidad 3 (U3) se deposita (Fig. 4.39) sobre la discontinuidad erosiva anterior y presenta dos tipos de morfologías sedimentarias: surcos-montículos sucesivos formados en zonas de pendiente relativamente suave y cascadas progradantes (con agradación) en escalones. Esto podría sugerir un incremento de la descarga y de la velocidad de la corriente con respecto de la unidad anterior (Arenas et al., 2014).

A partir de un determinado momento cesa la sedimentación y se pasa a una situación erosiva nuevamente y que perdura hasta nuestros días. En este período erosivo se habrían incidido fluvialmente los depósitos carbonáticos medios y distales (de unos 4 m



de potencia), alcanzando incluso la lava de fondo de barranco hasta el punto en el que se encuentran ahora. Durante esta incisión se formaron depósitos detríticos brechoides formados por clastos de rocas volcánicas y travertinos, como los que se encuentran al depósito previamente incidido del Afloramiento 2 y unos 3-5 m aguas debajo de éste.

#### **4.3.5. Climatología durante el período de depósito**

Para que se puedan formar travertinos y tobas es necesario que se produzca la recarga del acuífero, generalmente en zonas de cabecera, así como que el agua infiltrada meteorice la roca incorporando iones en disolución. Los travertinos y tobas del Barranco de Azuaje implican un nivel piezométrico del acuífero más alto que el actual para la zona de estudio. ¿Implica esto que el régimen de lluvias era diferente al actual?

Por un lado, como se ha visto en las secciones previas, el patrón climático anual fue similar al actual durante el período de depósito. Por otro lado, los cinturones vegetales reflejan unas condiciones de mayor humedad que la actual a menor cota topográfica. El hecho de que el bosque termófilo sea de afinidad mediterránea, hace que las especies que lo forman sean resistentes a períodos de estrés hídrico y/o térmico (González-Artiles, 2007), lo cual concuerda con la variabilidad estacional que sugieren las alternancias de facies.

Todo esto podría sugerir una menor escorrentía superficial y por tanto una menor incidencia de la erosión durante la formación de los carbonatos del barranco y una infiltración, con una recarga del acuífero superior a la actual, bajo un patrón climático anual similar al actual.

## 5. Mineralogía y Geoquímica

### 5.1. Introducción

La composición primaria de las tobas y los travertinos es mayoritariamente carbonato cálcico. Depósitos con características texturales semejantes y/o formados en sistemas similares, pero con composiciones distintas adquieren otros nombres como por ejemplo *sínter* en el caso de precipitados silíceos (Ford, 1989). Los depósitos de otras mineralogías son tan infrecuentes que no disponen de un nombre específico. Por ello se suelen nombrar en base a la similitud de texturas y facies con las de depósitos más comunes, junto con la mineralogía, como por ejemplo, en el caso de una toba de barita (Bony y Jones, 2008).

Por tanto, estrictamente hablando, los travertinos pueden estar formados por aragonito, calcita o mezclas de ambos en diversas proporciones, mientras que las tobas son generalmente calcíticas. Otros carbonatos, generalmente minoritarios y que han sido descritos en travertinos son, entre otros, estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), trona ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y kutnahorita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) (Kitano, 1962; Pentecost, 2005; Jones y Renault, 2010). En las tobas pueden encontrarse fases hidratadas como la hidrocalcita. Las fases hidratadas pueden ser magnésicas, como la nesquehonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y la hidrotalcita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), en contextos geológicos donde el  $\text{Mg}^{2+}$  es abundante (Pentecost, 2005).

Otros minerales minoritarios no carbonáticos también están presentes en los travertinos y tobas. Sulfatos como yeso, barita y celestina, sílice en forma de ópalo-A, y óxidos-oxihidróxidos de hierro o manganeso, son relativamente frecuentes en cantidades menores (Arenas et al., 2000; Pentecost, 2005; García del Cura et al., 2008; Jones y Renault, 2010). Es posible encontrar otros minerales que no estarían relacionados con los procesos de precipitación, sino con el aporte de material detrítico mediante diversos procesos (eólicos, fluviales, gravitacionales). Los filosilicatos son raros, aunque se han citado esmectitas, interestratificados illita-esmectita, caolinita, o sepiolita, entre otros (Meixiang y Wei, 1987; Khoury et al., 1982).

La calcita y el aragonito pueden presentar distintos tamaños, incluso menores de  $4\text{ }\mu\text{m}$  (micrita), y ambos aparecen frecuentemente como cristales elongados paralelamente a la dirección de su eje c cristalográfico (Pentecost, 2005; Jones y Renault, 2010). Los

cristales de calcita suelen ser subhedrales y raramente euhedrales. Los hábitos más comunes son rómbicos, escalenohédricos y prismáticos (Pentecost, 2005). Los cristales pueden ser esqueléticos, o bien desarrollar formas dendríticas, radiales o esferulíticas (Jones y Renaut, 2010). En ocasiones los cristales de calcita pueden ser fibrosos o aciculares (Jones y Renaut, 2010; Jones y Peng, 2014). Los cristales de aragonito son casi exclusivamente aciculares y fibrosos, pudiendo aparecer dispersos o conformando agregados de cristales (Pentecost, 2005; Jones y Renaut, 2010). Estos cristales presentan secciones pseudoexagonales (debidas a maclado o *twinning*), normalmente con caras mal definidas, morfologías en quilla de barco y terminaciones fusiformes. Los cristales suelen estar a su vez compuestos por cristalitos o sub-cristales (Fernández-Díaz et al., 1996; Jones y Renaut, 1996, 2010; Jones et al., 2005; Pentecost, 2005; Mackovicki, 2012). Los cristales y agregados de cristales de aragonito pueden ser esferulíticos, o con otras disposiciones radiales tales como abanicos y mancuernas (*dumbbell*, *wheat sheaf*), empalizadas, dendritas, y *shrubs* fibrosos (Guo y Riding, 1992; Jones y Renaut, 2010). Estas morfologías se deben a un proceso de partición del cristal (*crystal splitting*) típicamente descrito en el aragonito, que consiste en la división de un cristal acicular o fibroso de aragonito por su zona apical, en dos cristales que continúan creciendo en la misma dirección y que a su vez son susceptibles de sufrir nuevas particiones (Pentecost, 2005; Jones y Renaut, 1995).

No se han encontrado descripciones de los cristales de carbonatos minoritarios, como dolomita o ankerita entre otros, en la literatura sobre tobas y travertinos.

Los óxidos y oxi-hidróxidos suelen ser microcristalinos, pudiendo aparecer como películas finas sobre superficies de todo tipo, y como masas en huecos y poros (García del Cura et al., 2008), o entre el carbonato cálcico (Barth y Chafetz, 2015). También pueden aparecer formando agregados de tipo dendrítico o *shrub* (Chafetz et al., 1998; Takashima et al., 2008; Jones y Renaut, 2007; Barth y Chafetz, 2015).

Los filosilicatos no han recibido mucha atención en cuanto al estudio de las morfologías de sus agregados cristalinos en este tipo de depósitos.

El carbonato cálcico que compone los travertinos y tobas, puede contener otros elementos en cantidades menores. Dichos elementos pueden encontrarse bien en la estructura de la calcita o del aragonito, o bien formando parte de otros minerales minoritarios como óxidos y oxi-hidróxidos. Se han citado elementos como Mg, Sr, Ba, Si, Al, S, Mn, Fe, Na, y K, entre otros (Fouke et al., 2000; Kele et al., 2011; Olson et al., 2014).

La presencia de estos iones depende de: (i) la composición química del agua (Custodio y Llamas, 1976; Dobrzyński et al., 2012; Teboul et al., 2016); (ii) el polimorfo de  $\text{CaCO}_3$

formado, (Rimstidt et al., 1998; Dietzel et al., 2004); y (iii) las condiciones de precipitación (Rimstidt et al., 1998; Day y Henderson, 2013; Nielsen et al., 2013; Gabitov et al., 2014; Saunders et al., 2014).

La composición iónica del agua está fuertemente controlada por la química de las rocas que componen el acuífero (Custodio y Llamas, 1976; Dobrzyński et al., 2012; Teboul et al., 2016). Además, otros factores influyen fuertemente en la composición como el grado de meteorización que sufren las rocas, la mineralogía y solubilidad de la misma, y las relaciones agua/roca, entre otros (Custodio y Llamas, 1976; Pirajno, 2009; Dobrzyński et al., 2012).

La diferencia en las estructuras cristalográficas del aragonito (ortorrómbica) y de la calcita (trigonal) provoca diferencias en el volumen del espacio catiónico entre ambos polimorfos y por tanto también en el radio iónico admitido en cada una de las dos estructuras. En general, los cationes con radios iónicos inferiores al del  $\text{Ca}^{2+}$  tienden a entrar en la estructura de la calcita y no en la del aragonito, mientras que los cationes con radios iónicos superiores al del  $\text{Ca}^{2+}$  entran preferentemente en la estructura del aragonito y no en la de la calcita (Banner, 1995; Paquette y Reeder, 1995; Pentecost, 2005). Esto no quiere decir que esos cationes no puedan entrar en las estructuras de calcita o aragonito, sino que lo hacen en bajísima proporción ya que pueden causar fuertes distorsiones de la red cristalográfica (Fernández-Díaz et al., 1996; 2006; Rimstidt et al., 1998; Pentecost, 2005).

Los iones no se distribuyen homogéneamente entre la fase líquida (agua) y la sólida (carbonato cálcico precipitado). Unos cationes tienden a entrar preferentemente en la fase sólida, mientras que otros por el contrario tienden a permanecer en el agua. Esta afinidad por la fase sólida o la líquida se expresa mediante el coeficiente de distribución ( $K_D$ ). Este coeficiente se obtiene mediante cálculos teóricos para condiciones de equilibrio termodinámico. Por otro lado, en condiciones de laboratorio los coeficientes de distribución experimentales ( $K'_D$ ) muestran divergencias sistemáticas con respecto de los coeficientes teóricos ( $K_D$ ) (Rimstidt et al., 1998). Los coeficientes de distribución se expresan como  $K_D = (\text{XTrCO}_3/\text{mTr}) / (\text{XCaCO}_3/\text{mCa})$ , donde X es la fracción molar, m la molalidad, y Tr hace referencia al elemento o catión minoritario (Rimstidt et al., 1998; Day y Henderson, 2013). El coeficiente de distribución experimental es proporcional al cociente entre las constantes de solubilidad del polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  y del carbonato del elemento minoritario (Rimstidt et al., 1998). De esta forma cuando el coeficiente de distribución es mayor que 1, el elemento tiende a concentrarse en el sólido, mientras que lo hace preferentemente en el líquido cuando el coeficiente es inferior a 1 (Rimstidt et al., 1998; Tesoriero y Pankow, 1998). Los coeficientes de distribución experimentales



varían con las variaciones en temperatura, aunque el factor que parece ejercer un mayor control es la tasa de precipitación (Rimstidt et al., 1998; Tesoriero y Pankow, 1998; Dietzel et al., 2004; Day y Henderson, 2013; Gabitov et al., 2014; Saunders et al., 2014).

## **5.2. Resultados e interpretación**

### **5.2.1. Composición mineralógica de los depósitos del barranco**

En términos generales, la mineralogía es fundamentalmente aragonítica, calcítica o aragonítico-calcítica en los depósitos proximales y medios, y exclusivamente calcítica en los depósitos distales (Tabla 5.1).

Otros carbonatos, como dolomita, kutnahorita, ankerita o estroncianita están presentes solo como trazas.

Se han identificado patrones de óxidos y oxi-hidróxidos de manganeso compatibles con manganita y menos frecuentemente pirolusita. También se observan óxidos y oxi-hidróxidos de Fe, que pueden corresponderse con goethita, magnetita (a veces titanada) y hematites. Además, existen indicios de la presencia de bohemita ( $\text{AlOOH}$ ).

Los filosilicatos no son abundantes, apareciendo excepcionalmente en proporciones de hasta el 10-15%. Es común encontrar trazas de halita.

En ocasiones se identifican minerales de origen volcánico, como albita, sanidina, augita o leucita entre otros. Este tipo de minerales estaría relacionado con el contenido de los carbonatos en el material detrítico. Este contenido en detríticos, en base a las proporciones de dichos minerales obtenidas a partir de los difractogramas, es generalmente inferior al 5%, pudiendo excepcionalmente superar el 10%.

A continuación se describen las características de los difractogramas de cada fase mineral identificada:

1. Aragonito: Presenta dos picos característicos de mayor intensidad, el primero entre 3.38 y 3.41 Å (promedio de 3.40 Å), y el segundo a entre 3.26 y 3.29 Å (promedio de 3.27 Å). Este segundo pico presenta frecuentemente una hombrera hacia la derecha del difractograma, es decir, hacia los valores más bajos de  $2\theta$ . En algunos casos aparecen picos subordinados (“picos dentro del pico”) en lugar de la hombrera, dando lugar a un perfil aserrado en el pico de 3.26-3.29 Å. Excepcionalmente se observa en este pico una hombrera hacia la izquierda (valores más altos de  $2\theta$ ). El primer pico, a 3.38-3.41 Å, es en general, el pico de mayor intensidad y presenta una hombrera frecuentemente hacia

| Afloramiento | Muestra | Aragonito | Calcita | Otros carbonatos   | Óxidos/oxihidróxidos       | Otras fases     |
|--------------|---------|-----------|---------|--------------------|----------------------------|-----------------|
| POZO         | POZ-1A  | 89        | 11      | dol; ank; str      | mag; mag-Ti                | plg; hal        |
|              | POZ-1B  | 93        | 7       |                    |                            | hal             |
|              | POZ-2A  | 100       | 0       |                    |                            | hal             |
|              | POZ-2B  | 100       | 0       |                    |                            | hal             |
|              | POZ-3   | 82        | 18      | str                | goe; hem; mag; mag-Ti; pir | hal             |
|              | POZ-6A  | 39        | 61      |                    |                            | hal             |
|              | POZ-6B  | 90        | 10      |                    |                            | hal             |
|              | POZ-7A  | 33        | 67      |                    |                            |                 |
|              | POZ-10A | 82        | 18      | str                | goe; hem; mag; mag-Ti; pir | hal             |
|              | POZ-10B | 87        | 13      |                    |                            | hal             |
|              | POZ-11  | 78        | 22      |                    |                            |                 |
|              | POZ-12  | 88        | 12      |                    |                            |                 |
|              | POZ-16  | 24        | 76      |                    |                            | qtz             |
|              | POZ-17A | 100       | 0       |                    |                            | qtz             |
|              | POZ-17B | 27        | 73      |                    |                            | qtz             |
|              | POZ-18  | 0         | 100     |                    |                            |                 |
|              | C.GR.   | 0         | 100     |                    |                            |                 |
|              | AZT-1   | 9         | 91      |                    |                            |                 |
| 3            | AZ-16   | 97        | 3       |                    |                            | fil             |
|              | AZ-17   | 0         | 100     |                    |                            | fil             |
|              | AZU5-1  | 0         | 100     | dol; kut; ank; str | goe; man; pir              | qtz; plg; fto-K |
|              | AZU5-2  | 100       | 0       |                    |                            | qtz; plg        |
|              | AZU5-3  | 0         | 100     | dol; kut           | goe; mag; man              | plg; fto-K      |
|              | AZU5-4  | 100       | 0       | ank                |                            | qtz; fto-K      |
|              | AZU5-6A | 100       | 0       |                    |                            |                 |
|              | AZU5-6B | 100       | 0       |                    | goe                        |                 |
|              | AZU5-6C | 98        | 2       | dol; str           |                            | qtz; plg        |
|              | AZU5-7A | 94        | 6       | dol; kut           | goe                        | qtz; fto-K      |
|              | AZU5-7B | 34        | 66      |                    | goe                        | fto-K           |
|              | AZU5-8  | 91        | 9       |                    | goe                        | qtz; fto-K      |
|              | AZU5-9  | 92        | 8       | dol; str           |                            | fil             |
|              | AZU6-1  | 47        | 53      |                    |                            | qtz; fto-K      |
|              | AZU6-2  | 83        | 17      |                    | goe; man                   | plg; fto-K      |
|              | AZU6-4  | 29        | 71      |                    | mag; man                   | plg; fto-K      |
|              | AZU6-6  | 40        | 60      | dol; kut           | goe; mag; man; pir         | fto-K           |
|              | AZU6-7A | 12        | 88      |                    | man                        | fto-K           |
|              | AZU6-7B | 94        | 6       |                    | goe; man                   | fto-K           |
|              | AZU6-8  | 16        | 84      | dol                | man; pir                   | plg; fto-K      |
| 2            | AZU2-1A | 67        | 33      | kut; ank           | goe; man; pir              | qtz; plg; fto-K |
|              | AZU2-1B | 25        | 75      |                    | goe; man; pir              |                 |
|              | AZU2-4A | 75        | 25      | kut                | goe; pir                   | qtz; plg; fto-K |
|              | AZU2-4B | 97        | 3       |                    | goe                        | qtz; fto-K      |
|              | AZ-8    | 45        | 55      |                    |                            | fil             |
|              | AZ-9    | 57        | 43      |                    |                            | fil             |
|              | AZ-10   | 64        | 36      |                    |                            | fil             |
|              | AZ-13   | 96        | 4       |                    |                            | fil             |
|              | AZ-15   | 74        | 26      |                    |                            | fil             |

Tabla 5.1. Fases minerales identificadas y propor iones semicuantitativas de las fases mayoritarias obtenidas, a partir de los diagramas de Difracción de Rayos-X.

| Afloramiento | Muestra | Aragonito | Calcita | Otros carbonatos | Óxidos/oxihidróxidos  | Otras fases     |
|--------------|---------|-----------|---------|------------------|-----------------------|-----------------|
| 1            | AZU1-1A | 0         | 100     | dol; kut; ank    | hem; mag-Ti; man; pir | plg             |
|              | AZ-1A   | 89        | 11      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-1C   | 90        | 10      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-2    | 86        | 14      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-3    | 97        | 3       |                  |                       | fil             |
|              | AZ-4A   | 59        | 41      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-4B   | 83        | 17      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-5    | 52        | 48      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-6A   | 53        | 47      |                  |                       | fil             |
|              | AZ-6B   | 43        | 57      |                  |                       | fil             |
| MERENDERO    | AZU-1   | 53        | 47      | ank              | goe; man              | plg; fto-K      |
|              | AZU-2A  | 91        | 9       |                  | man                   | qtz; plg; fto-K |
|              | AZU-2B  | 97        | 3       | ank              | man; pir              |                 |
|              | AZU-3   | 86        | 14      |                  | goe                   | qtz; fto-K      |
|              | AZU-4   | 14        | 86      |                  | man                   |                 |
|              | AZU-6A  | 13        | 87      |                  | man                   | plg; fto-K      |
|              | AZU-6B  | 92        | 8       |                  | goe; man              |                 |
|              | AZU-8   | 4         | 94      | dol; kut; ank    | goe; man              | plg; fto-K      |
|              | AZU-9   | 15        | 85      | kut              | mag; man; pir         | plg             |
|              | AZU-10  | 13        | 87      |                  | mag; man              |                 |
| PRESILLA     | PRE-1   | 100       | 0       |                  |                       |                 |
|              | PRE-2A  | 90        | 10      |                  |                       |                 |
|              | PRE-2B  | 40        | 60      |                  |                       |                 |
|              | PRE-3A  | 90        | 10      |                  |                       | hal             |
|              | PRE-3B  | 75        | 25      |                  |                       | hal             |
|              | PRE-4A  | 95        | 5       |                  |                       | hal             |
|              | PRE-4B  | 90        | 10      |                  |                       | hal             |
|              | PRE-5   | 90        | 10      |                  |                       | hal             |
|              | PRE-6   | 75        | 25      |                  |                       |                 |
|              | PRE-7   | 95        | 5       |                  |                       | hal             |
|              | PRE-9   | 100       | 0       |                  |                       |                 |
|              | PRE-10A | 85        | 15      |                  |                       | hal             |
| MURO         | MUR-1   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | MUR-2   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
| BUGANVILLAS  | BUG-1   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
| HORNO        | HOR-1   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-2   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-6   | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-10  | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-11  | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-12  | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-13  | 0         | 100     |                  |                       |                 |
|              | HOR-19  | 0         | 100     |                  |                       |                 |

Tabla 5.1. (cont.)

la derecha del difractograma (valores bajos de  $2\theta$ ). El patrón de aragonito ( $\text{CaCO}_3$  puro) utilizado (00-041-1475) presenta sus dos picos principales a 3.40 y 3.27 Å, lo cual coincide con los valores promedio de ambos picos obtenidos a partir de los difractogramas analizados.

El aragonito aparece restringido a los depósitos proximales y medios, donde puede constituir el 100 % del volumen mineral de la roca, o bien puede aparecer mezclado con calcita en distintas proporciones. El contenido medio de aragonito en cada depósito proximal estudiado es del 56-58 %, aunque las proporciones pueden ser muy variables, como sucede en el afloramiento de El Merendero, donde el depósito formado dentro de una cavidad en el sustrato presenta un 26% de aragonito. La media para el conjunto de los depósitos proximales es del 54 %. En los depósitos medios, los afloramientos 1 y 2 contienen un 65% de aragonito, mientras que La Presilla alcanza el 85 %. La media para los depósitos medios es del 73% de aragonito.

*Interpretación:* La poca variabilidad de ambos picos, así como el que sus promedios se ajusten a los picos principales del patrón (que es  $\text{CaCO}_3$  puro), sugiere que el aragonito presenta poca variabilidad composicional, es decir, contiene muy pocos cationes diferentes del  $\text{Ca}^{2+}$ . La presencia de hombreras o de picos subordinados sugiere el solapamiento con picos de alta intensidad de otras fases (oxi-hidróxidos de manganeso). La presencia de aragonito se restringe a los depósitos proximales y medios, encontrándose en mayor proporción en estos últimos. Esta distribución sugiere un cambio en los procesos de precipitación entre la zona superior (depósitos proximales y medios) y la zona inferior (depósitos distales) del área de estudio, como se discutirá en posteriores capítulos.

2. Calcita: presenta su pico principal o de máxima intensidad a entre 3.01 y 3.03 Å (promedio de 3.022 Å). En ocasiones este pico presenta un perfil aserrado, con varios picos subordinados sobre el pico principal. Se ha utilizado un patrón de calcita con magnesio (6.4% mol  $\text{MgCO}_3$ ) (01-086-2335), cuyo pico principal se encuentra a 3.02 Å. Por tanto, la calcita de Azuaje presenta una variación de  $\pm 0.01$  Å con respecto del patrón de calcita con magnesio. No se observan diferencias en los picos de calcita entre depósitos proximales, medios y distales.

La calcita aparece en todos los depósitos del barranco. En los depósitos proximales se encuentra entre un 43 y un 46 % de calcita. En los depósitos medios 1 y 2 el promedio de calcita es del 35%, mientras que en la Presilla es del 15 %. Para el conjunto de los depósitos medios, el promedio de calcita es del 25 %. En los depósitos distales la calcita constituye prácticamente el 100 % del depósito.

*Interpretación:* La calcita analizada presenta siempre un cierto contenido en Mg, estando,



aparentemente, en torno al 6 % mol de media. No obstante, la entrada de pequeñas cantidades de Mn y/o Fe junto con el Mg podría contribuir a desplazar el pico principal hacia la derecha (valores más bajos de  $2\theta$ ). Esto provocaría la sobrestimación de la proporción de magnesio obtenida mediante el análisis de los diagramas de difracción de rayos X. La presencia de picos subordinados sugiere el solapamiento con picos de alta intensidad de otras fases (silicatos principalmente).

3. Otros carbonatos: En los difractogramas de depósitos proximales y medios se identifican varios carbonatos dobles en proporciones minoritarias, en general por debajo del límite de precisión del método, por lo que no pueden ser cuantificados. Los carbonatos dobles minoritarios más frecuentes son la dolomita, la kutnahorita y la ankerita, todos ellos trigonales. En algún caso se identifica estroncianita, y más raramente cerusita, ambos con estructura ortorrómbica.

Es común que la kutnahorita aparezca desplazada hacia la derecha con respecto del patrón utilizado (01-080-2197). Por el contrario, la dolomita y la ankerita suelen aparecer desplazadas hacia la izquierda con respecto de sus patrones correspondientes (01-084-1208 y 01-084-2067). El patrón de dolomita utilizado se corresponde con el de la composición teórica para esta fase mineral, es decir,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Por el contrario, los patrones de kutnahorita y ankerita utilizados no se corresponden con las fórmulas teóricas de estas fases. El patrón de kutnahorita contiene también hierro y magnesio, mientras que el patrón de ankerita contiene magnesio.

*Interpretación*: En general, los picos principales de estos tres carbonatos dobles trigonales se encuentran por debajo de 2.91 Å (patrón de la kutnahorita) y por encima de los 2.89 Å (patrón de dolomita). El pico principal de kutnahorita desplazado hacia la derecha con respecto del patrón utilizado, sugiere la entrada de mayor proporción de cationes de tamaño inferior al  $\text{Mn}^{2+}$  (hierro y/o magnesio) con respecto a dicho patrón. Los picos principales de ankerita y dolomita desplazados hacia la izquierda con respecto de sus patrones correspondientes, sugieren menores contenidos en Mg en ambas fases, bien porque hay más  $\text{Ca}^{2+}$ , o bien porque entren en su lugar  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Mn}^{2+}$ . Se podría decir que estas tres fases identificadas se corresponden con carbonatos dobles de Ca y Mg, con este último sustituido en proporciones variables por Fe (ankerita) y/o Mn (kutnahorita).

4. Filosilicatos: Su presencia es escasa, aunque puntualmente puedan alcanzar hasta un 15%. No se observa ningún patrón de distribución, ni relación con ninguna facies determinada, excepto cuando el contenido en detríticos del carbonato es relativamente alto. En este caso, no es fácil discernir qué picos se corresponden con los de filosilicatos y cuáles son picos de feldespatos u otros silicatos.

*Interpretación:* La escasa presencia de los filosilicatos, así como su aparente relación con materiales detríticos podría sugerir que se formaron a partir de la alteración de otros silicatos que componen la fracción detrítica de los carbonatos, o de la alteración de los materiales volcánicos del barranco.

5. Detríticos: Se han identificado distintos tipos de silicatos, en algunos difractogramas, por comparación con distintos patrones. Los feldespatos son compatibles con patrones de plagioclasas (00-009-0466 para albita, 01-071-0788 para anortita) con contenidos variables en Ca y Na. En ocasiones se identifica también feldespato potásico, por comparación con un patrón de sanidina (01-086-0683). Es frecuente la presencia de piroxeno compatible con un patrón de augita (00-024-0203). Tanto el pico principal de la augita, como picos importantes por su intensidad de los feldespatos, se encuentran muy próximos al pico principal de calcita. Otros picos importantes de estos silicatos se encuentran a la derecha del segundo pico de aragonito (3.26-3.29 Å) muy próximos a este. También se identifican con frecuencia feldespatoideos compatibles con patrones de leucita (01-085-1419) o de sodalita (01-081-0107).

*Interpretación:* Los silicatos identificados se corresponden con los observados en las rocas volcánicas de la isla, particularmente en relación a las rocas plio-pleistocenas del Roque Nublo (Pérez-Torrado et al., 1997). Los silicatos derivarían de estas rocas volcánicas, y constituirían la fracción detrítica contenida en los carbonatos.

6. Óxidos y oxi-hidróxidos: Se identifican óxidos y oxi-hidróxidos de Mn y Fe. Las fases de manganeso se ajustan bien al patrón del oxi-hidróxido manganita (01-074-1842). Este mineral se identifica con claridad en algunas muestras calcíticas. En muestras aragoníticas parece estar presente, si bien el pico principal de la manganita (3.38 Å) se encuentra muy próximo (incluso coincidente) al pico de máxima intensidad del aragonito (3.39 Å). La pirolusita (patrón 01-081-2261) aparece comúnmente, aunque en general en menor proporción que la manganita. Ambos se identifican únicamente en los depósitos proximales y medios.

Las fases de hierro identificadas son más variadas. Es común identificar el oxi-hidróxido goethita (comparado con el patrón 01-081-0464) en depósitos proximales y medios. También se encuentran comúnmente fases que encajan con los patrones de magnetita (01-075-0449) y magnetita titanada (01-075-1374). En algunos casos se identifica hematites (00-033-0664), si bien su identificación es complicada, ya que el pico principal del hematites (2.70 Å) coincide con un pico de alta intensidad del aragonito, y otros dos picos de relativamente alta intensidad (2.52 y 1.84 Å) se encuentran muy próximos a picos de calcita.

Tanto la manganita como la goethita aparecen solo en depósitos proximales y medios. Los óxidos como las magnetitas, hematites y pirolusita pueden aparecer en todos los depósitos, aunque en distintas proporciones.

*Interpretación:* Los óxidos y oxi-hidróxidos identificados han sido descritos en diversos travertinos y tobas (Pentecost, 2005), siendo comunes en este tipo de depósitos. La proximidad entre los picos de máxima intensidad de la manganita y del aragonito, podría estar en relación con las hombreras y/o picos subordinados de este último. Esta y otras coincidencias entre los picos de óxidos y oxi-hidróxidos con los de los carbonatos, dificulta la identificación de estas fases minoritarias mediante el análisis de diagramas de rayos X. La distribución de los óxidos y oxi-hidróxidos a lo largo del barranco parece sugerir que estos se concentran en los depósitos proximales y medios, es decir, en las proximidades de los manantiales, disminuyendo su proporción hacia los depósitos distales.

7. Otros: El ópalo parece estar presente en bajas proporciones, aunque no es fácilmente identificable, probablemente por tratarse de fases amorfas. El cuarzo aparece claramente en algunas muestras de El Pozo y en algunos afloramientos medios, siempre en muy baja proporción. En algún caso se ha detectado la presencia en muy baja cantidad de sulfato de calcio en La Presilla. La presencia de halita también en muy bajas proporciones es común en depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* La presencia de ópalo podría deberse a la existencia de diatomeas, que localmente pueden ser muy abundantes, como se vio en el capítulo anterior. La presencia de cuarzo podría deberse a la presencia de una fuente de cuarzo muy local, algo que no se ha descrito en la isla, o bien su procedencia podría ser exterior, como por ejemplo por aporte eólico desde el continente africano (Menéndez et al., 2007; Huerta et al., 2015). La presencia de fases como el yeso o la halita podrían deberse a procesos de evaporación, si bien no está claro que estas fases sean coetáneas del resto o se hayan podido formar con posterioridad, en tiempos más recientes (incluso en la actualidad).

### **5.2.2. Morfología de cristales y agregados de cristales de aragonito y calcita**

En general, los cristales presentes en los depósitos del barranco son subhedrales aunque en algún caso se pueden observar cristales euhedrales. Los cristales se presentan en un amplio rango de tamaños en todos los depósitos del barranco. No obstante, los mayores tamaños cristalinos se alcanzan en los depósitos proximales y medios. A continuación se describen los diferentes tipos de cristales observados y sus características.

#### 5.2.2.1. Cristales fibrosos y aciculares de aragonito

Este tipo de cristales solo se encuentra en depósitos proximales y medios. Presentan longitudes de entre 20 y 100  $\mu\text{m}$  y anchuras generalmente inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , aunque pueden alcanzar 30-50  $\mu\text{m}$ . Los cristales son generalmente más estrechos en la base, ensanchándose progresivamente hacia la zona apical. Solo en algunos casos se observan cristales aciculares sin cambio de anchura del cristal. Los ápices de los cristales son frecuentemente fusiformes, redondeados y menos frecuentemente prismáticos. Las secciones basales de los cristales aciculares y fibrosos presentan generalmente morfologías (pseudo) hexagonales (Fig. 5.1A), aunque en ocasiones pueden tener morfología tabular. Los cristales fibrosos y aciculares pueden pasar a ser ramificados, pasando por tanto de cristales fibrosos y aciculares a cristales dendríticos. Estos cristales dendríticos forman parte de componentes tales como esferulitos (Fig. 5.1B), mancuernas (Fig. 5.1C), abanicos o dendritas en función del grado de ramificación (*branching*) que desarrollen. En el caso particular de esferulitos, pero no exclusivamente en estos, se observa una secuencia desde el núcleo del esferulito (o base de los cristales) hacia afuera. Esta secuencia comienza con sub-cristales anhédricos de tamaño inferior al micrómetro (Fig. 5.1D), que progresivamente pasan de estar más o menos dispersos y desordenados, a ordenarse primero en masas y después componiendo una “protofibra”, que finalmente pasa a ser un cristal acicular o fibroso que puede además tener ramificaciones y convertirse en un cristal dendrítico (Fig. 5.1E).

*Interpretación:* Los cristales elongados y con secciones basales de apariencia hexagonal son característicos del aragonito (England, 1984; Santos et al., 2012). La transición desde cristales (o sub-cristales) de tamaño inferior al micrómetro a cristales fibrosos-aciculares (esparítico, al menos en una dirección) observada principal pero no exclusivamente en los esferulitos, es similar a la descrita por Pedley et al. (2009). Estos autores interpretan esta transición como el desarrollo de recrecimientos esparíticos sobre la superficie externa de micropeloides, en relación con la oclusión de EPS (*extra polymeric substances*; polímeros secretados por microorganismos). Esta relación con los EPS podría explicar el hecho de que los núcleos de esferulitos estén huecos. Por otro lado, la transición desde cristales aciculares o fibrosos a cristales dendríticos o ramificados se atribuye al proceso de *crystal splitting* (Jones y Renaut, 1995; Pentecost, 2005). El control sobre el grado de ramificación que presentan o desarrollan estos cristales parece estar en relación con la precipitación bajo diferentes niveles de desequilibrio, altas tasas de crecimiento cristalino, o altas relaciones Mg/Ca del agua, entre otros factores (Fernández-Díaz et al., 1996; Jones y Renaut, 1995; Pentecost, 2005).



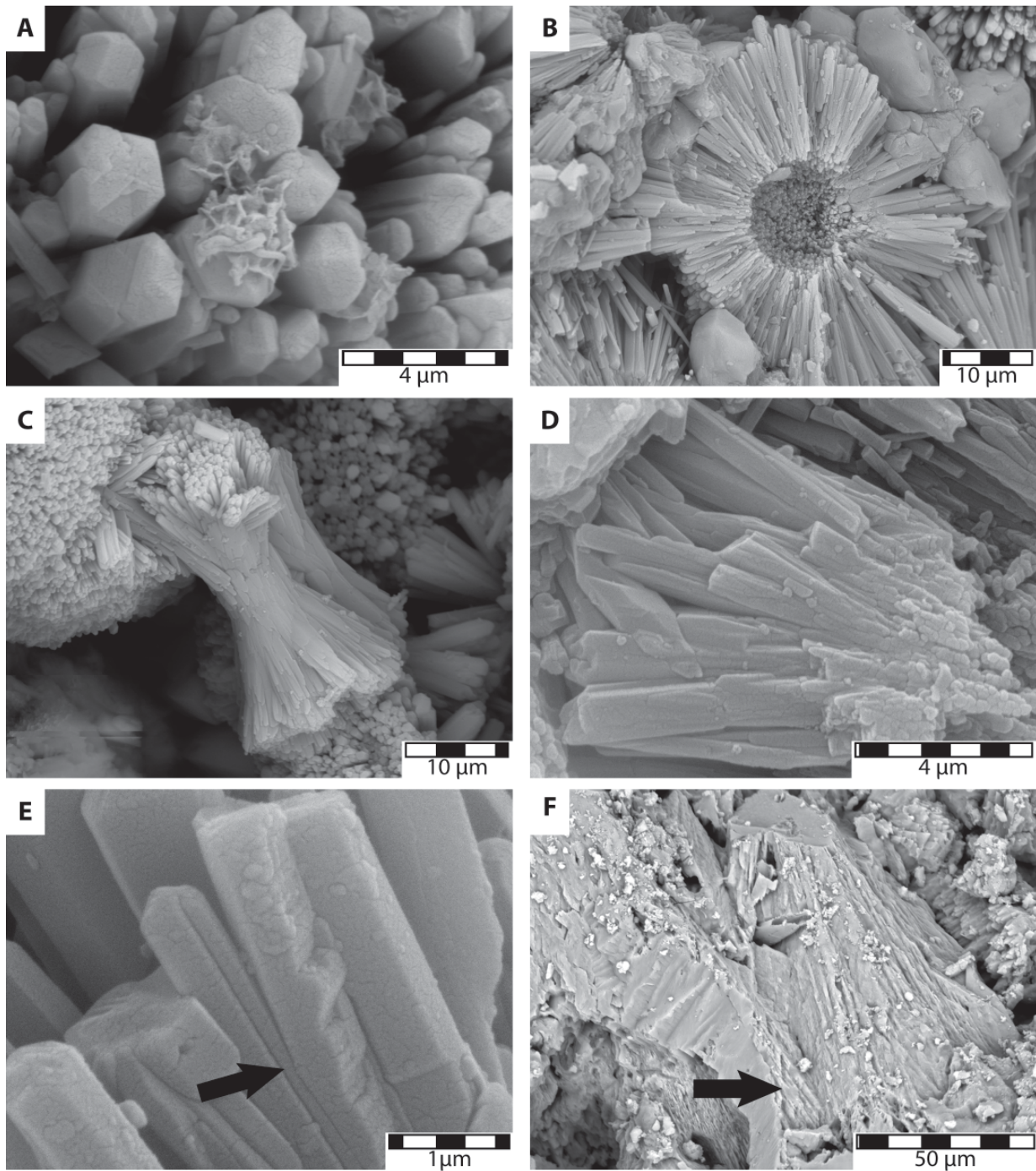


Figura 5.1. Imágenes de microscopio electrónico de barrido: A. Cristales de aragonito con la típica sección pseudo-hexagonal. B. Esferulito compuesto por fibras de aragonito. C. Agregado fibroso aragonítico de tipo mancuerna. D. Detalle de un esferulito, en el que se observa una gradación de tamaños y cambio en la disposición de los subcristales, formando un cristal fibroso. E. Cristales fibrosos, ramificados mediante el proceso de *crystal splitting* (flecha). F. Agregado fibroso radiado de calcita con un patrón romboédrico sobreimpuesto (flecha).

#### 5.2.2.2. Cristales fibrosos-aciculares de calcita

En depósitos distales se observan cristales aciculares con terminaciones trigonales o rómbicas que se agrupan formando abanicos (Fig. 5.1F). Estos agregados fibroso-radiados pueden además presentar un patrón de exfoliación romboédrica sobreimpuesto al patrón de dichos abanicos.

*Interpretación:* Los patrones romboédricos sobreimpuestos al patrón fibroso-radiado de los abanicos de cristales aciculares de los depósitos distales, podría ser la consecuencia de procesos semejantes a los descritos por Turner y Jones (2005). Estos autores describen la formación de sub-cristales dendríticos de calcita dispuestos según direcciones específicas, definiendo triángulos equiláteros. Este patrón es obliterado por la precipitación de un cemento calcítico sobre y entre las dendritas, de forma que se superpone un patrón romboédrico. En el caso de Azuaje no es posible confirmar la presencia de sub-cristales dendríticos conformando dichas fibras. No obstante, el patrón fibroso-radiado se ve parcialmente obliterado por un patrón romboédrico indicando la existencia de procesos de cementación que difieren en el patrón cristalográfico seguido por el componente fibroso primario (Turner y Jones, 2005).

#### 5.2.2.3. Dendritas de cristales rómbicos

Son agregados cristalinos de varios cientos de micrómetros a pocos milímetros de longitud, con morfologías ramificadas en mayor o menor medida (Fig. 5.2A). Cada rama de una dendrita está formada por el apilamiento de sucesivos cristales aplanados con morfología rómbica (Fig. 5.2B, C). Los cristales o sub-cristales que componen estas dendritas son subhedrales y menos frecuentemente euhedrales. Estos sub-cristales de morfología rómbica, presentan longitudes del eje largo del rombo de 2-3  $\mu\text{m}$  a 50-60  $\mu\text{m}$ , e incluso 100  $\mu\text{m}$  y espesores inferiores al micrómetro en general, aunque pueden alcanzar excepcionalmente 2-3  $\mu\text{m}$  (Fig. 5.2C). Las plaquetas rómbicas aparecen frecuentemente apiladas unas sobre otras, con desplazamientos relativos, conformando dendritas con ramificaciones diferentes (más abiertas, o más cerradas) (Fig. 5.2A-C). El vértice del rombo correspondiente al eje mayor y que se sitúa en la cara externa de los brazos o ramas de las dendritas está frecuentemente bien desarrollado, aunque es también común que esté pobremente formado y presente un aspecto redondeado o en arco gótico. Este tipo de cristales que conforman dendritas solo se encuentran en depósitos proximales y medios del barranco.

*Interpretación:* El desarrollo de dendritas se atribuye a distintas causas, en general



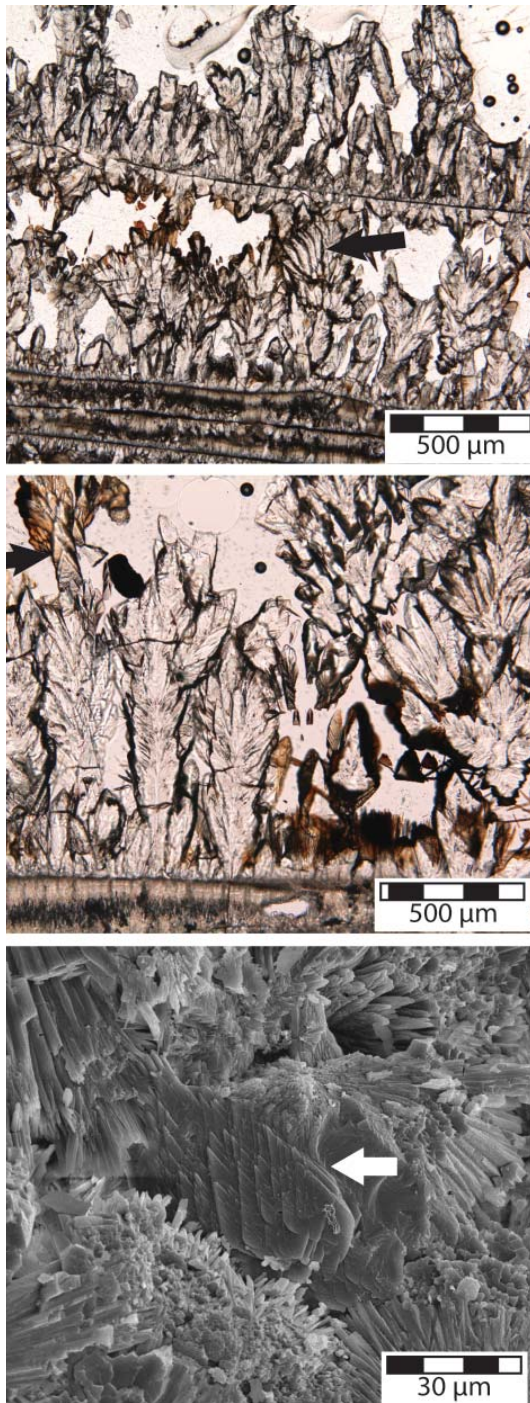


Figura 5.2. A. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de una dendrita mostrando varias ramas (flecha) con disposiciones espaciales diferentes. B. Detalle de (A) de las formas rómbicas de los subcristales (flecha) que forman las ramas de las dendritas calcíticas. C. Imagen de SEM de una dendrita de subcristales rómbicos (flecha) desarrollada entre fibras de aragonito. Se aprecia como los sucesivos rómbos aparecen desplazados con respecto de los anteriores.

relacionadas con desequilibrio químico, presencia de impurezas y/o mediación microbiana (Jones y Renaut, 2008). Este tipo de agregados dendríticos compuestos por plaquetas rómbicas, típicamente calcíticas, es común en travertinos, siendo ejemplos las dendritas con forma de cono (*cone-shape*) y las dendritas de tipo *feather* (pluma), entre otras (Rainey y Jones, 2009; Jones y Peng, 2014).

#### 5.2.2.4. Cristales romboédricos

Presentan tamaños desde inferiores a 2  $\mu\text{m}$  a unas 10  $\mu\text{m}$ , aunque excepcionalmente pueden verse romboedros de hasta 200  $\mu\text{m}$ . Presentan seis caras rómbicas, pobremente desarrolladas en general, siendo cristales subhedrales. Se encuentran típicamente relacionados con los cristales fibrosos-aciculares y los esferulitos formados por estos, bien creciendo entre ellos en la porosidad interpartícula (Fig. 5.3A) y formando mosaicos, o bien en la porosidad intercrystalina entre los cristales aciculares de aragonito. Se observan también en relación a los vértices de plaquetas rómbicas, en la cara externa de ramas de dendritas, presentando aquí los menores tamaños (1-3  $\mu\text{m}$ ). Estos cristales se observan más frecuentemente en depósitos proximales y medios, aunque se observan en algún caso en depósitos distales.

**Interpretación:** La morfología romboédrica es característica de la calcita. Los cristales romboédricos aparecen en porosidad interpartícula entre agregados fibrosos-

aciculares y en la porosidad intercrystalina de los agregados de cristales fibrosos-aciculares. Son por tanto posteriores a los elementos fibrosos y se trata de cementos.

#### 5.2.2.5. Cristales trigonales

Presentan secciones triangulares, son frecuentemente subhedrales, pero en ocasiones también son euhedrales. Presentan tamaños de 5-10  $\mu\text{m}$ , alcanzando como máximo los 300  $\mu\text{m}$ . Pueden aparecer aislados o unidos a otros cristales iguales. En ese último caso, pueden aparecer formando cristales compuestos, o bien dendritas de cristales trigonales. No son muy abundantes, al menos aparentemente. Tal y como ocurre con otros tipos de cristales y sub-cristales, también parecen quedar obliterados por la precipitación de calcita romboédrica. Se han identificado cristales trigonales en depósitos proximales y medios.

*Interpretación:* La morfología trigonal es una de las más típicas de la calcita. La formación de los cristales (cristales complejos y dendritas) y sub-cristales trigonales, ha sido relacionada con procesos abióticos en sistemas de manantial, en relación con altas sobresaturaciones en calcita y altas tasas de desgasificación de  $\text{CO}_2$  (Jones et al., 2000). Se trataría por tanto de precipitados primarios de calcita.

#### 5.2.2.6. Cristales prismáticos

Son cristales alargados y anchos de calcita, de tamaños variables y que pueden aparecer como cristales individuales, formando abanicos, o costras en empalizada. En depósitos proximales y medios presentan longitudes de hasta 300  $\mu\text{m}$  y anchuras de unos 50  $\mu\text{m}$  cuando se desarrollan en poros de gran tamaño (Fig. 5.3C), mientras que cuando aparecen entre cristales fibrosos de aragonito tienen longitudes de 20-30  $\mu\text{m}$  y anchuras de 5-10  $\mu\text{m}$ . En depósitos distales se encuentran prismas con exfoliación romboédrica de entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  de longitud y anchuras de 1.0 a 1.5  $\mu\text{m}$ , en costras en empalizada relacionadas con la presencia de microorganismos (Fig. 5.3D). Los cristales son subhedrales, frecuentemente con terminaciones apicales piramidales.

*Interpretación:* Las morfologías y terminaciones apicales de estos cristales, así como rasgos tales como la exfoliación romboédrica indican que estos cristales son de calcita. No obstante, algunos cristales de aragonito podrían presentar también una morfología prismática, aunque de forma excepcional. Los cristales prismáticos se desarrollan fundamentalmente como cementos, tanto en poros como alrededor de partículas



sedimentarias y microorganismos, siendo por tanto, posteriores a todos ellos.

#### 5.2.2.7. Cristales dodecaédricos

Son calcíticos, presentan caras pentagonales, tamaños de 1-3  $\mu\text{m}$  y son generalmente subhedrales. Suelen aparecer junto con cristales romboédricos, aunque son mucho más escasos que estos. Su presencia se restringe a los depósitos proximales, y tal vez se encuentren también en los depósitos medios.

*Interpretación:* Son cristales típicamente minoritarios en depósitos de travertino, encontrándose típicamente sobre y alrededor de mallas microbianas y microorganismos filamentosos (Jones y Peng, 2014).

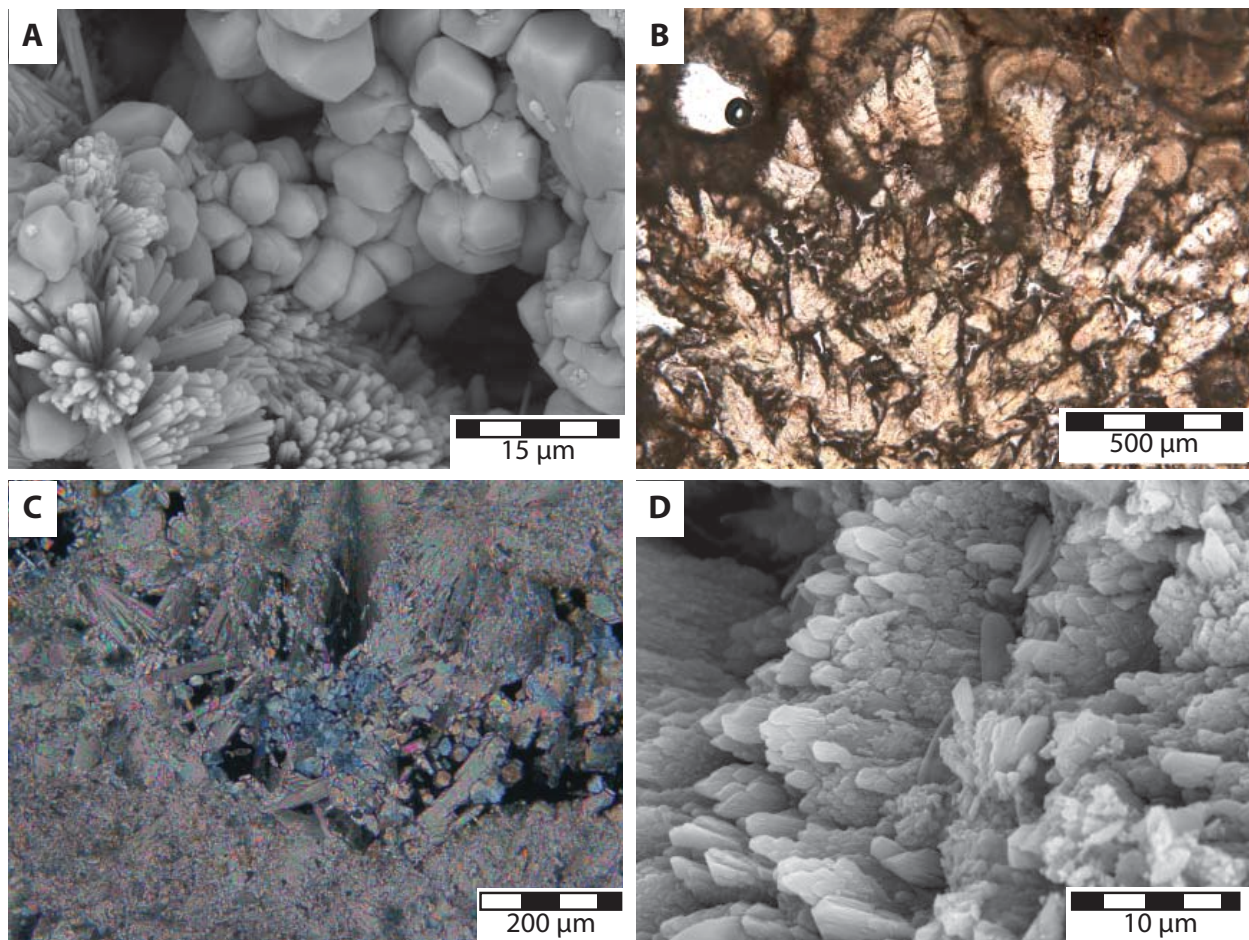


Fig. 5.3. A. Imagen de SEM de cristales romboédricos subhedrales de calcita formados en la porosidad interpartícula de esferulitos. B. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) de cristales/agregados de cristales de calcita con morfologías triangulares que pueden apilarse unas sobre otras para formas dendritas, o aparecer como cristales más o menos aislados. C. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* cruzados) de cristales prismáticos de calcita formando un abanico en un poro. D. Imagen de SEM de cristales de calcita prismática formando costras en depósitos distales.

#### 5.2.2.8. Cristales escalenoédricos o en diente de perro (dog-tooth)

Cristales calcíticos con morfología de triángulo escaleno de longitudes inferiores a 50-70  $\mu\text{m}$ , que se encuentran exclusivamente en algunos poros de depósitos proximales y medios. Son muy escasos.

*Interpretación:* Estos cristales son cementos que se desarrollan en las paredes de algunos poros, en los travertinos. Es común en ambientes termales (Pentecost, 2005).

### 5.2.3. Morfologías cristalinas de los minerales accesorios

#### 5.2.3.1. Óxidos y oxi-hidróxidos

Los óxidos y oxi-hidróxidos que se observan en los depósitos carbonáticos de Azuaje presentan diversas morfologías cristalinas, que se describen a continuación.

-Agregados de cristales con textura hojosa conformada por cristales laminares con forma ondulada o contorsionada, irregular, que pueden organizarse en esferas (Fig. 5.4A), hemiesferas de unos 20-30  $\mu\text{m}$  de diámetro, o masas que recubren cristales de carbonato. Pueden corresponderse en parte con arcillas, pero son principalmente óxidos/oxi-hidróxidos de Mn.

- Morfologías anulares: Bajo microscopía

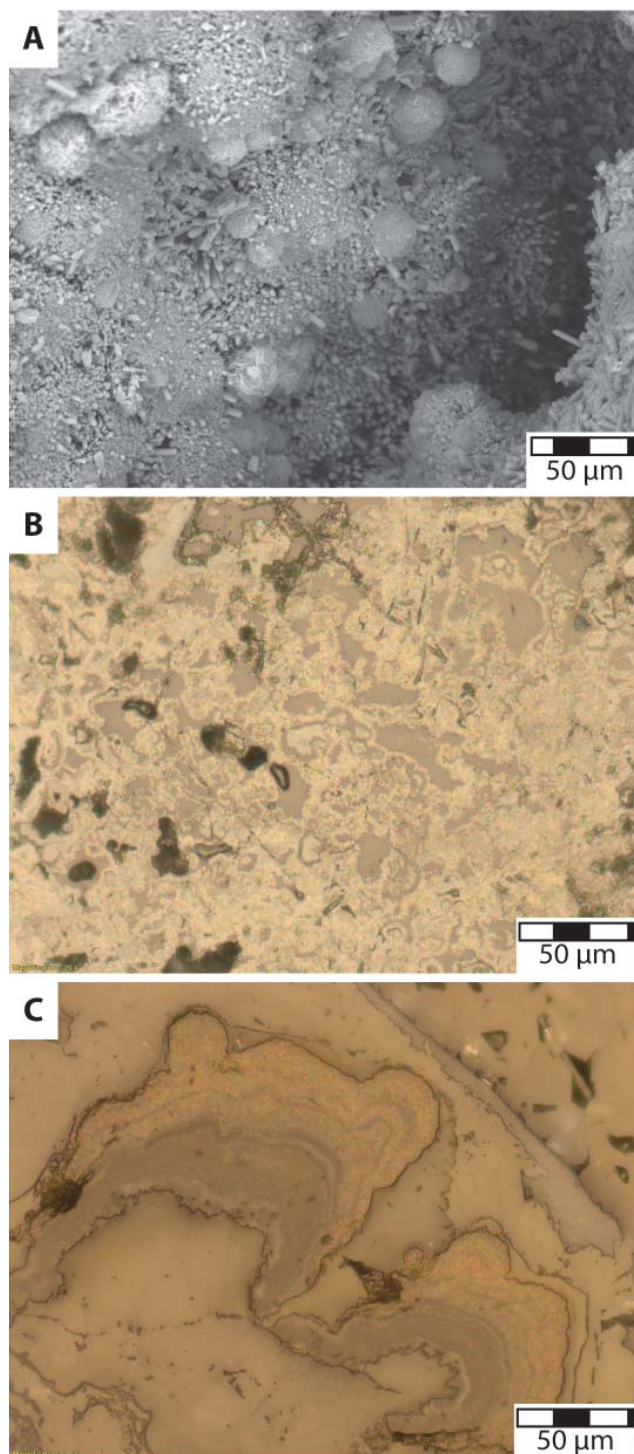


Figura 5.4. A. Imagen de SEM de agregados esféricos de cristales laminares correspondientes a óxidos u oxi-hidróxidos de manganeso, con cierto contenido en arcillas. B. Imagen de microscopía de luz reflejada (*nícoles* cruzados) mostrando estructuras anulares formadas por cristales subhedrales a euhedrales de reflectividad relativamente alta y una masa gris-azulada en el centro, probablemente correspondiente a óxidos/oxi-hidróxidos de Fe. C. Microstromatolito mostrando iridiscencia bajo luz reflejada (*nícoles* cruzados) típica de óxidos/oxi-hidróxidos de Fe.

convencional de luz reflejada, se observan anillos compuestos por una banda externa de espesor variable, pero en general de 3-5  $\mu\text{m}$  de espesor y que presenta textura micro a criptocristalina con iridiscencia en colores rojizos (Fig. 5.4B), típica del hematites. En el interior aparece una masa criptocristalina de color gris.

- Laminación “estromatolítica”: Laminaciones irregulares y onduladas que incluso llegan a desarrollar morfologías cóncavas (Fig. 5.4C). Están compuestas por bandas micro a criptocristalinas con iridiscencia rojiza, bandas pardo rojizas y bandas de color gris azulado, todas ellas observables bajo luz reflejada. Esto sugiere que se trata probablemente de óxidos/oxi-hidróxidos de Fe.

- *Shrubs* (no carbonáticos): Son cristales o agregados de cristales con morfologías arborescentes de unos 200 micrómetros de longitud. Con luz transmitida, estos *shrubs* pueden presentar texturas en llama de color anaranjado (Fig. 5.5A) y pleocroísmo en color marrón (probablemente óxidos/oxi-hidróxidos de Fe), o bien pueden ser opacas y estar compuestas por masas más o menos redondeadas, que se ordenan para generar la morfología en arbusto (Fig. 5.5B, C). Al observar estas últimas bajo luz reflejada, dicha morfología es más difícil de observar, quedando difuminada y pudiéndose ver en su lugar una serie de granos de color blanco, tamaños de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , anhedrales a subhedrales, rodeados por un anillo criptocristalino de color gris y contorno bien definido (Fig. 5.5D).

En ocasiones, tanto los cristales que conforman los *shrubs* como otros debidos a óxidos/oxi-hidróxidos presentan contactos corrosivos con el carbonato, que en consecuencia, habría precipitado después de los óxidos.

*Interpretación:* Las diferentes morfologías que presentan los óxidos y oxi-hidróxidos en las muestras estudiadas son similares a las descritas en otros ambientes, incluidos sistemas de manantial y fluviales (Chafetz et al., 1998; Pentecost, 2005; Barth y Chafetz, 2015). La formación de estos minerales ha sido atribuida a mediación microbiana de bacterias oxidantes (Chafetz et al., 1998; Tebo et al., 2004; Jones y Renaut, 2007; Takashima et al., 2008; Barth y Chafetz, 2015), lo cual podría explicar la formación de las esferas y masas de cristales laminares contorsionados.

En el caso de las estructuras anulares encontradas en los escasos nódulos opacos y negros, probablemente su origen es biogénico, pero ligado a raíces de plantas en este caso. Reflejaría la presencia de vegetación en el sistema, probablemente en posiciones marginales de un manantial individual, y dichas plantas retirarían Mn produciendo precipitados en sus raíces (Bojanowski et al., 2015).

Las laminaciones de tipo (micro)estromatolítico, y las masas y esferas de Mn se



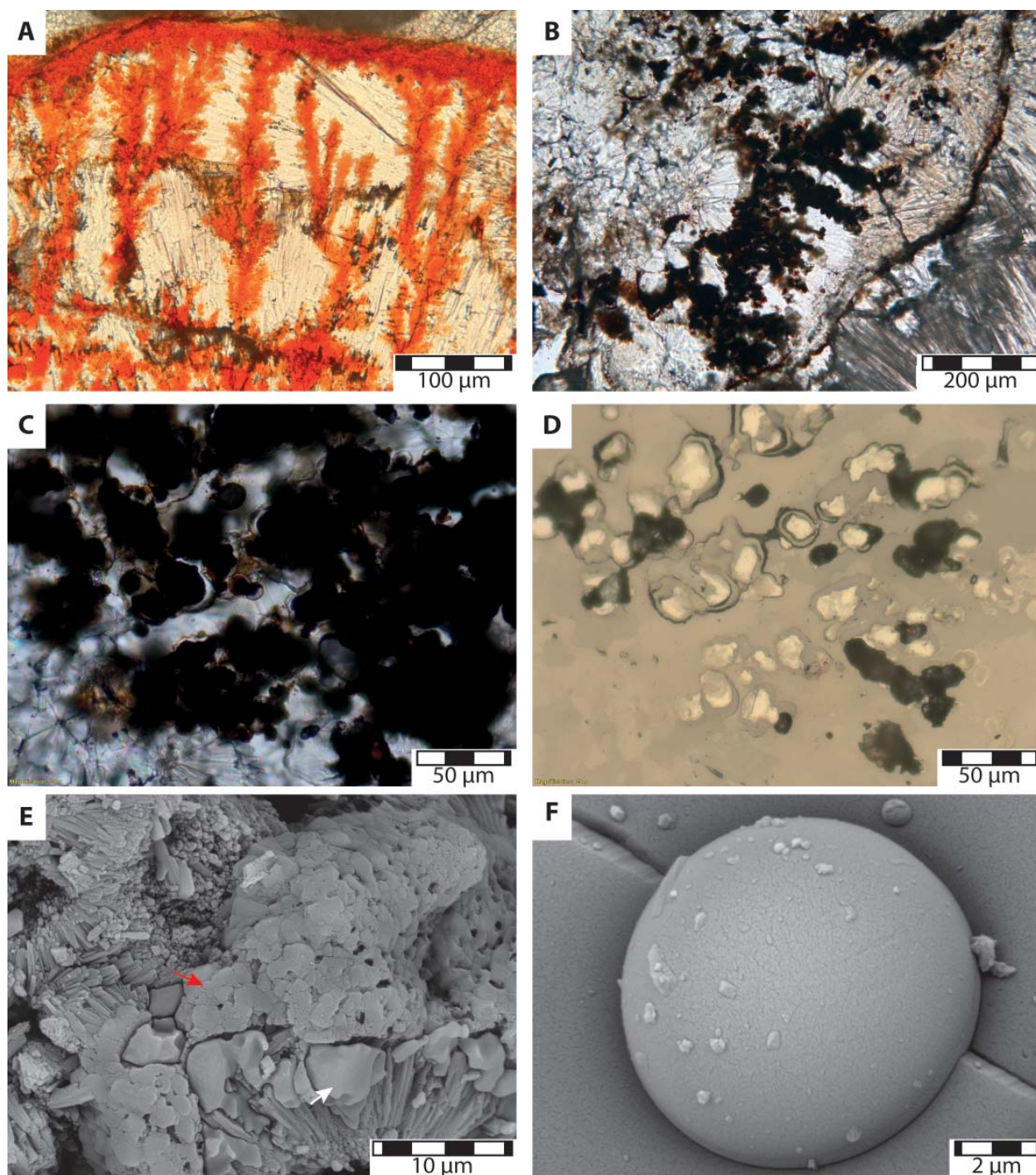


Figura 5.5. A. Imagen de microscopio óptico (*nícoles* paralelos) mostrando *shrubs* anaranjados con textura en llama y contactos irregulares con el carbonato que los rodea. B. Imagen de microscopio de luz transmitida (*nícoles* paralelos) de *shrubs* opacos formados por masas redondeadas. C. Detalle de los mismos *shrubs* que en (B). D. Misma imagen que en (C) pero bajo luz reflejada (*nícoles* cruzados), donde se aprecian los cristales anhedrales-subhedrales de color blanco rodeados por un anillo irregular y criptocristalino de color gris. E. Imagen de SEM de un cemento de cristales anhedrales con textura granulada (flecha roja) y textura lisa (flecha blanca) envolviendo los cristales aciculares de esferulitos aragoníticos. F. Imagen de SEM de una semiesfera silíceas sobre un cristal de aragonito.



encuentran en porosidad interpartícula (ocupando espacios entre, por ejemplo, esferulitos), o en la porosidad intercristalina (ocupando los espacios entre, por ejemplo, los cristales aciculares-fibrosos que componen los esferulitos). Aunque el origen parece ser similar, con intervención de bacterias oxidantes, la formación de estos óxidos/oxi-hidróxidos tiene lugar durante los procesos diagenéticos, con posterioridad a la formación de los elementos primarios (García del Cura et al., 2008).

Morfologías de *shrub* con textura en flamas de colores rojos y anaranjados, han sido descritos principalmente en manantiales de agua caliente de Shionoha (Japón) y Waiotapu (Nueva Zelanda) (Jones y Renaut, 2007; Takashima et al., 2008), pero también se ha citado un caso en un geyser de agua fría, Crystal Geyser, en Utah (EEUU) (Barth y Chafetz, 2015). Los *shrubs* negros, ricos en Mn, han sido descritos en travertinos de Marruecos (Chafetz et al., 1998). Ambos son ejemplos de precipitación de óxidos/oxi-hidróxidos de Fe o Mn en el sistema sedimentario, siendo frecuente que se formen incluso antes que el carbonato (Chafetz et al., 1998). Esto también parece haber ocurrido así en el Barranco de Azuaje tal y como sugieren las relaciones texturales de los *shrubs* con el carbonato.

Es destacable que la mayor abundancia de óxidos/oxi-hidróxidos se da en los depósitos proximales, estando en proporciones muy bajas, e incluso ausentes en depósitos medios y distales. La formación de estos óxidos y oxi-hidróxidos se produce cerca del manantial, porque es ahí donde se encuentra la mayor cantidad de Mn y Fe divalentes disponibles para su oxidación por acción bacteriana. Esto sugeriría que, si bien la formación de óxidos/oxi-hidróxidos se debería a la mediación bacteriana (Chafetz et al., 1998; Tebo et al., 2004; Jones y Renaut, 2007; Takashima et al., 2008; Barth y Chafetz, 2015), la distribución de dichas bacterias estará controlada por la disponibilidad de Fe o Mn divalentes, lo cual estaría fundamentalmente controlado por el Eh, el cual varía distalmente al manantial (Pentecost, 2005). En consecuencia, el Eh controlaría la distribución de dichas comunidades bacterianas, y éste habría cambiado sensiblemente desde los depósitos proximales a los medios y distales.

#### 5.2.3.2. Otros

Otros minerales que aparecen de forma minoritaria en los depósitos de Azuaje han sido observados, presentando morfologías cristalinas que se describen a continuación.

- Cristales anhedrales en plaquetas: Se encuentran exclusivamente en muestras de esferulitos aragoníticos del afloramiento de La Presilla. Se observan dos tipos: unos con

una textura granulada, y otros con una textura lisa (Fig. 5.5E). Ambos se encuentran englobando masas de esferulitos. Parece tratarse de cloruro sódico y de un sulfato respectivamente.

*Interpretación:* Estos dos tipos de cristales se encuentran como cementos. La excelente preservación de estos minerales, que en principio serían bastante solubles, así como su disposición englobando masas de esferulitos, sugiere que se trata de cementos tardíos, probablemente desconectados de la actividad del sistema de manantiales y fluvial. No obstante, minerales de este tipo han sido descritos en travertinos y tobas (Pentecost, 2005).

- Semiesferas silíceas: Se trata de semiesferas con textura lisa y composición silícea situadas sobre cristales tabulares de aragonito. Su tamaño es de 5 a 10  $\mu\text{m}$  de diámetro (Fig. 5.5F). Cuando están ausentes permanece una marca redondeada con una perforación en el centro.

*Interpretación:* Su tamaño es, como se vio en el capítulo anterior, demasiado grande en comparación con el de los microorganismos habituales que presentan este tipo de morfologías. Aunque no se puede descartar un origen microbiano, estas semiesferas podrían deberse simplemente a precipitación de ópalo sobre las caras cristalinas de cristales de aragonito.

#### 5.2.4. Geoquímica de los depósitos

El estudio de la composición elemental de los depósitos se ha realizado mediante SEM-EDS, SEM-CL y microsonda. A continuación se describen los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas.

##### 5.2.4.1. SEM-EDS

El aragonito se muestra generalmente como  $\text{CaCO}_3$  puro, para el nivel de precisión del detector de EDS, en depósitos proximales y medios (Fig. 5.6A, B). En algunos análisis sobre cristales de aragonito de depósitos proximales aparecen pequeñas cantidades de Si, Cl, Al y Na, mientras que en los depósitos medios aparece Mg en lugar de Al. El Si que se encuentra en el aragonito se debe en algún caso, como sucede en los depósitos medios situados hacia el final de la zona superior del área de estudio, a semiesferas silíceas que se encuentran incrustadas en las caras cristalinas. No se detectan otros cationes típicamente presentes en el aragonito, como Sr o Ba. No obstante, algunos análisis sobre cristales de aragonito de depósitos medios sugieren la presencia de telurio

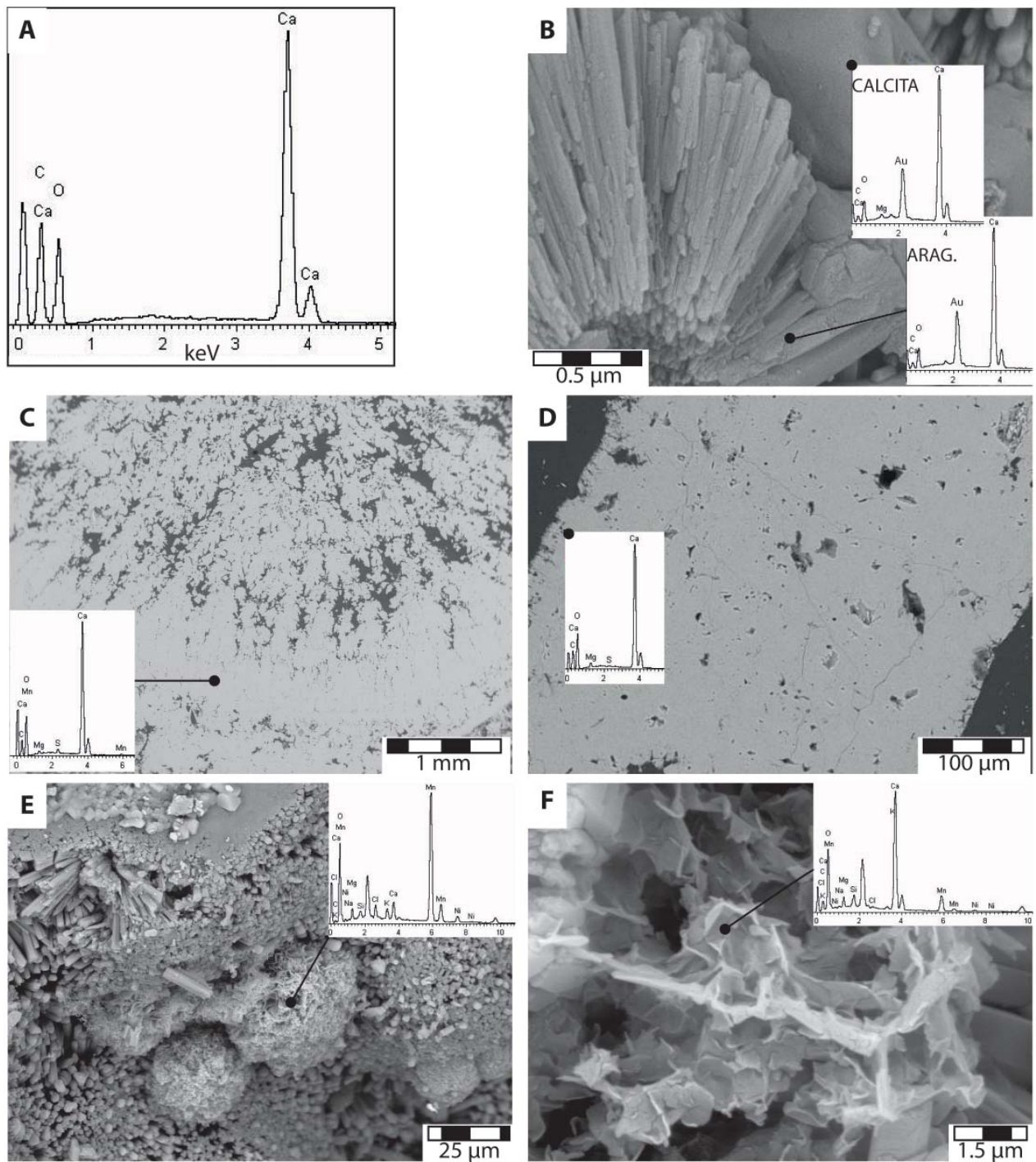


Figura 5.6. A. Ejemplo de un análisis de EDS realizado sobre un cristal de aragonito de un depósito proximal. B. Imagen de SEM y análisis de calcita y aragonito en una muestra de esferulitos de un depósito medio. C. Imagen de SEM y análisis de calcita de una muestra de oncoides formados por dendritas con disposición radial, de un depósito proximal. D. Imagen de SEM y análisis de EDS de un cristal de calcita de depósitos distales. E. Imagen de SEM de esferas de cristales laminares contorsionados y su análisis. F. Imagen de SEM de una masa de cristales laminares contorsionados y su análisis. B, E y F: fragmentos de muestra; C y D: láminas delgadas.

(Te). Si bien podría tratarse de un error instrumental y/o de calibración de los estándares aplicados para la (semi)cuantificación, se observa que, aparte de Ca, C y O, las muestras puramente aragoníticas tienen Te y las mezclas de aragonito y calcita tienen Mg y Te, mientras que los análisis sobre calcitas no muestran la presencia de dicho elemento.

La calcita presenta siempre pequeñas cantidades de Mg en todos los depósitos (Fig. 5.6B-D). En depósitos proximales la calcita contiene además Mn y/o Fe (Fig. 5.6C), pudiendo aparecer pequeñas cantidades de Si, Al y Cl. Estos elementos están en general ausentes (o por debajo de los niveles de detección) en las calcitas de depósitos medios y distales (Fig. 5.6B, D). La excepción son los cristales subhedrales de cemento que se encuentran dentro de envueltas de tallos con cubiertas en depósitos distales, o la calcita precipitada entre elementos fibrosos o aciculares de aragonito. En ambos casos los cristales contienen Mn, además de Mg.

Las esferas y masas de óxidos/oxi-hidróxidos de cristales laminares contorsionados, contienen fundamentalmente Mn y Fe en depósitos proximales, mientras que en depósitos medios contienen además Mg y cantidades menores de Si, Cl, Na, K y Ni (Fig. 5.6E, F).

Puntualmente se encuentran cristales anhedrales sobreimpuestos a esferulitos de los depósitos medios del afloramiento de La Presilla. Estos cristales podrían ser muy posteriores a los carbonatos, en base a las relaciones texturales observadas. Aquellos que presentan una textura lisa están compuestos por Na, Cl y cantidades menores de S y K. Los cristales con textura granulada contienen S, K, Mg y eventualmente Na.

Los análisis sobre agregados arcillosos muestran típicamente altos contenidos en Si, Al, Mg, K, Na, Ca y Ti. Son también frecuentes el Fe y el Mn, y aparecen pequeñas cantidades de Cl, P y S.

Los microorganismos filamentosos (cianobacterias) analizados, tanto moldes (*casts*) como vainas (*sheaths*), son silíceos en depósitos proximales y medios. En depósitos distales son generalmente calcíticas. Las diatomeas mantienen su composición silícea a lo largo de los depósitos de todo el barranco.

Desde un punto de vista general se observa que:

- Ca, Mg, Si, Na, Cl y S están ampliamente distribuidos por todos los depósitos del barranco.
- Mn y/o Fe se encuentran como óxidos/oxi-hidróxidos y también dentro de la calcita en depósitos proximales, y solo como óxidos/oxi-hidróxidos en depósitos medios (al nivel de



precisión del método). Excepcionalmente aparece Mn en calcitas de depósitos medios y distales. Son destacables los mayores contenidos de Fe del afloramiento proximal 3 (tanto en forma de óxidos/oxi-hidróxidos, como contenido en la calcita) en comparación con el resto de depósitos.

- El Al se encuentra siempre en cantidades menores relacionado con calcita y aragonito en depósitos proximales, con calcita en distales, pero aparece Mg en su lugar en los depósitos medios, sin que se pueda precisar si está en la estructura cristalina de los carbonatos o en el límite entre cristales en forma de otra fase mineral.

#### 5.2.4.2. SEM-CL

Los análisis mediante SEM-CL proporcionan espectros de luminiscencia, que presentan las siguientes características:

##### En depósitos proximales:

**Muestra CGR** (100% calcita): Se han obtenido tres espectros que presentan un contorno liso, con un pico o banda principal a 610-620 nm (Fig. 5.7A). En todos ellos aparece también un pico ancho y de baja intensidad a 410-420 nm. Dos de los espectros alcanzan intensidades máximas de 50000 a 60000 unidades arbitrarias (u.a.) mientras que en el tercero se alcanza una intensidad de 90000 u.a. Las dos primeras y de menor intensidad presentan un escalón a 310 nm.

*Interpretación:* El pico principal a 610-620 nm es debido a la luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en la calcita (Chapouli et al., 1995). El pico o banda que aparece a 410-420 nm se corresponde con luminiscencia intrínseca (debida a la propia estructura) de los carbonatos (Habermann et al., 1996; Götze y Richter, 2009).

**Muestra AZU5-6** (>90% aragonito): Se han obtenido siete espectros de CL con intensidades máximas comprendidas entre 85000 y 110000 u.a. El pico o banda de mayor intensidad se encuentra a 550-560 nm en todos ellos (Fig. 5.7B, C). Los dos primeros espectros presentan una protuberancia u hombrera a 610 nm en relación con el pico principal de 550-560 nm (Fig. 5.7C). A 310 y 370 nm aparecen dos picos de baja intensidad, mientras que se observan escalones a 410-420 y 460 nm. Los tres siguientes espectros también presentan la hombrera a 610 nm en relación con el pico de 550-560 nm, bandas de menor intensidad a 370 y 420 nm, y escalones a 310 y 460 nm. Los dos últimos espectros no presentan la hombrera a 610 nm como los anteriores. A 370 nm se observa un pico de baja intensidad y escalones a 310 y 420 nm.

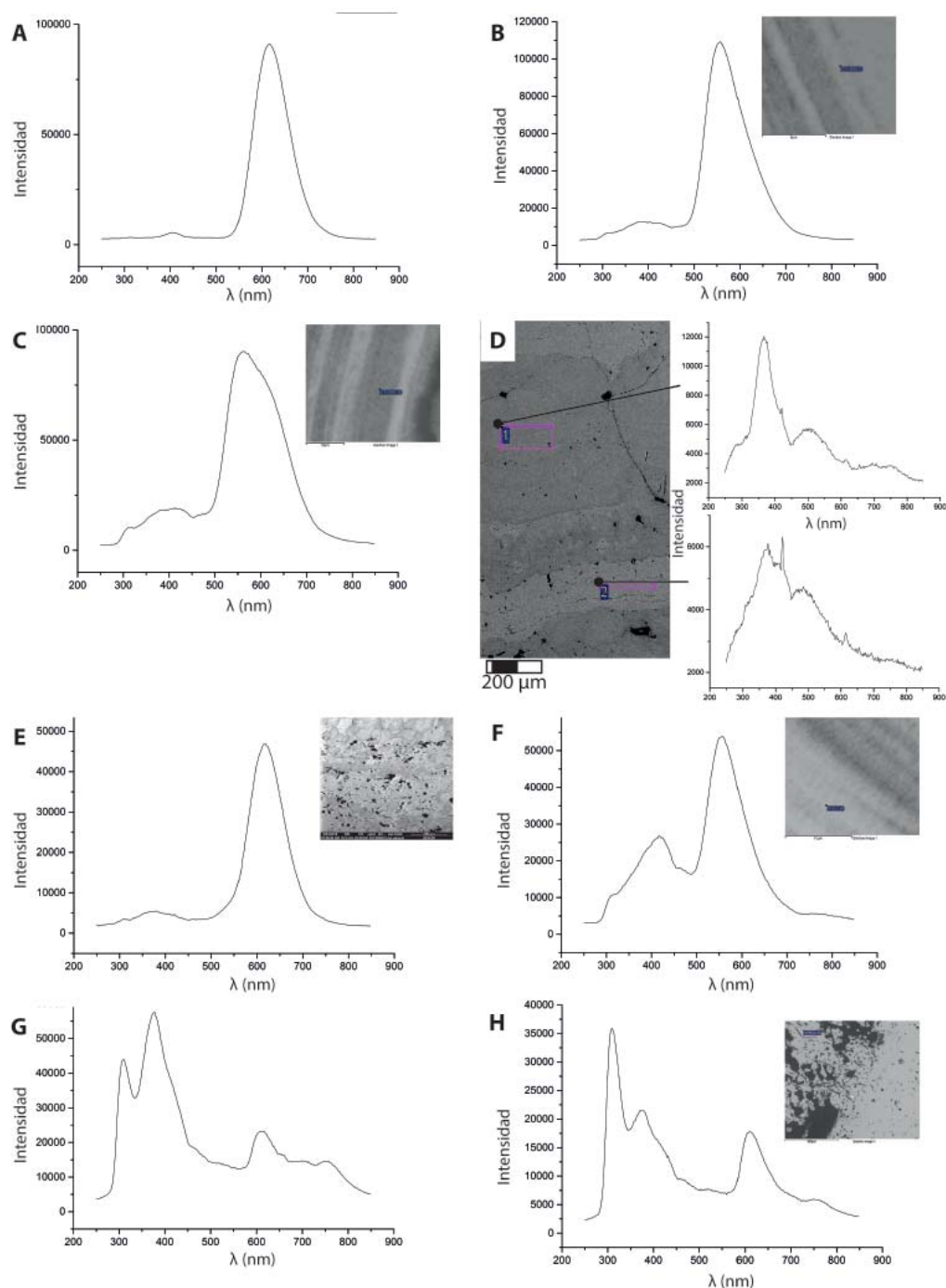


Figura 5.7. Espectros de cátodoluminiscencia (CL): A. CL activada por manganeso en calcita de una muestra de oncoides de un depósito proximal. B. CL activada por manganeso en aragonito de una muestra de ooides de un depósito proximal. C. CL activada por manganeso en una muestra aragonítica de ooides con un contenido variable en calcita, de un depósito proximal. D. Espectros de CL obtenidos sobre (1) una zona más oscura de composición calcítica, y (2) una zona más clara donde no hay activación por manganeso y se observa el patrón de luminiscencia intrínseca del carbonato (depósitos medios). E. CL activada por manganeso en calcita de una muestra de plaquetas y costras fibrosas de un depósito medio (la hombrera sugiere cierto contenido en aragonito). F. CL activada por manganeso en aragonito, en un oncoide de un depósito medio, donde además se observa el patrón de luminiscencia intrínseco del carbonato. G. Espectro de CL activada por manganeso, junto con CL intrínseca de calcita de un tallo con cubiertas de un depósito distal. H. Espectro de CL donde domina la luminiscencia intrínseca del carbonato, aunque también se observa un pico de baja intensidad debida a la luminiscencia activada por manganeso, en una muestra estromatolítica de un depósito distal.

*Interpretación:* El pico principal en todos los espectros, a 550-560 nm, se encuentra próximo a los valores citados en literatura de 540 nm y 575 nm para la luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en aragonito (Götte y Richter, 2009). La hombrera que surge en relación a este pico, a 610 nm, podría corresponder a la luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en calcita (Chapouli et al., 1995), indicando la presencia de ésta y su menor intensidad relativa de luminiscencia con respecto del aragonito en esta muestra. Los picos de baja intensidad y escalones a 410-420 nm se deben a luminiscencia intrínseca (Habermann et al., 1996; Götte y Richter, 2009). Los escalones que aparecen a 460 nm podrían deberse también a luminiscencia intrínseca (Habermann et al., 1998), o bien a la presencia de activadores de luminiscencia de las tierras raras trivalentes (Valle-Fuentes, 2007). El pico a 370 nm también podría estar relacionado con la activación de luminiscencia por parte de tierras raras trivalentes, concretamente cerio ( $Ce^{3+}$ ) (Chapouli et al., 1995), aunque también se ha descrito como típico de carbonatos fibrosos y policristalinos (Lapiente et al., 2000; Valle-Fuentes, 2007).

**Muestra AZU5-9** (75% aragonito): Solo se ha obtenido un espectro de CL de esta muestra, ya que se ha observado una inhibición o desactivación (*quenching*) de la luminiscencia. El espectro obtenido consta de un pico de máxima intensidad a 550-560 nm, con una intensidad máxima de 225000 u.a. No se observa ningún otro pico, hombrera o escalón.

*Interpretación:* Esta muestra presenta grandes cantidades de un elemento desactivador de la cátodoluminiscencia,  $Fe^{2+}$  como indican los análisis de EDS. Por ello, el único espectro que ha podido ser obtenido se corresponde con luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en aragonito (Götte y Richter, 2009). El  $Fe^{2+}$  estaría contenido y concentrado en la calcita, que por tanto tendría su luminiscencia desactivada. Esto solo se ha observado en el afloramiento 3.

#### En depósitos medios

**Muestra AZ-1** (90% aragonito): Se han obtenido seis espectros. Los análisis han sido realizados sobre una zona relativamente oscura, que se ha denominado *Zona Negra*, y sobre una zona más clara que se ha denominado *Zona Blanca*. En cada zona se han realizado un análisis general, y los análisis de dos bandas, una clara (Banda Blanca) y una oscura (Banda Negra).

Los análisis sobre la *Zona Negra* (Fig. 5.7D) muestran intensidades máximas comprendidas entre 12000 y 15000 u.a. que se corresponden con un pico a 350-360 nm. El análisis general de la *Zona Negra* revela además un pico importante a 500-510 nm, picos de baja intensidad a 420, 610 y 690 nm, así como escalones a 290 y 750-760 nm. El espectro de la Banda Negra de la *Zona Negra* presenta picos de baja intensidad

a 410, 610, 660, 680 y 760 nm, además de una hombrera a aproximadamente 400 nm. La Banda Blanca de la *Zona Negra* presenta los mismos picos de baja intensidad que la anterior y un escalón a 460-470 nm.

Por otro lado, el pico de máxima intensidad en los tres análisis realizados en la *Zona Blanca* (Fig. 5.7D) es de 410 nm, con intensidades de 6000-7000 u.a. Los espectros presentan contornos más aserrados en la *Zona Blanca*. El espectro general de la *Zona Blanca* muestra otros dos picos de importancia a 360 y 470 nm, y un pico de baja intensidad a 610 nm. La Banda Blanca de la *Zona Blanca* presenta además del de máxima intensidad de 410 nm, picos de importancia a 360 y 500 nm y picos de menor intensidad a 290, 310, 610, 650 y 680 nm. La Banda Negra de la *Zona Blanca* presenta los mismos picos a 360 y 500 nm, picos de menor intensidad a 610, 650 y 680, así como escalones a 290, 310 y 760 nm.

*Interpretación:* Los análisis sobre la *Zona Negra* presentan las intensidades de luminiscencia más altas y su pico principal a 360 nm podría deberse a la presencia de cerio ( $\text{Ce}^{3+}$ ) (Chapouli et al., 1995), o bien deberse a que se trata de carbonatos fibrosos (Lapiente et al., 2000; Valle-Fuentes et al., 2007). Se observa un pico de baja intensidad a 610 nm que se corresponde con la luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$  de la calcita (Chapouli et al., 1995) sugiriendo la presencia de ésta. Picos como los de 410, 500-510, y 660 nm se corresponden probablemente con la luminiscencia intrínseca del carbonato (Habermann et al., 1996; 1998; Götze y Richter, 2009). No obstante, picos de baja intensidad como los de 650, 680 y 760 nm podrían sugerir la presencia de luminiscencia activada por tierras raras trivalentes (Habermann et al., 1996; Habermann et al., 1998). Los análisis de la *Zona Blanca* presentan como pico principal el de 410-420 nm, debido a luminiscencia intrínseca del carbonato, junto con otros del mismo origen y menor intensidad como los encontrados a 360 y 500 nm (Habermann et al., 1996; Götze y Richter, 2009).

**Muestra AZ-6** (50% aragonito): Se han obtenido dos espectros (Fig. 5.7E), ambos con un pico principal a 610 nm. El primer espectro presenta una intensidad máxima de 19000 u.a., picos de baja intensidad a 310, 360 y 420 nm, escalones a 290 y 460 nm, así como una hombrera a 540-550 nm. El segundo espectro presenta una intensidad muy superior, 40000 u.a., un pico de baja intensidad a 360 nm y escalones a 310 y 410 nm.

*Interpretación:* Ambos espectros presentan la banda típica de luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$  en la calcita (Chapouli et al., 1995). En ambos casos se observan picos de menor intensidad o escalones que se corresponden con los de luminiscencia intrínseca de los carbonatos, como los de 410-420 nm y probablemente los de 460 nm (Habermann et al., 1996; Götze y Richter, 2009). El primer espectro muestra un abultamiento hacia



las longitudes de onda más bajas del pico de 610 nm, a 540-550 nm, que podría corresponderse con luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en aragonito (Götte y Richter, 2009) y que coincide además con el espectro de menor intensidad máxima. Esto sugeriría la presencia de aragonito, con intensidades de luminiscencia relativamente más bajas que las de la calcita. En ambos espectros se observa un pico a 360 nm que podría estar en relación con el carácter fibroso o policristalino de los carbonatos analizados (Lapiente et al., 2000; Valle-Fuentes et al., 2007).

**Muestra PRE-2** (40-90% aragonito): Se trata de una muestra heterogénea composicionalmente, en la que el contenido en aragonito varía entre un 40 y un 90% dependiendo de la zona. Se obtienen dos espectros (Fig. 5.7F), ambos con intensidades máximas de aproximadamente 50000 u.a., correspondientes con la banda o pico a 550 nm. En ambos se observa un pico importante a 410 nm y escalones a 310 y 460 nm. En el primer espectro se observa además un escalón a 380 nm.

*Interpretación:* El pico de máxima intensidad a 550 nm parece corresponder a la luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en el aragonito (Götte y Richter, 2009). El pico a 410 nm, de relativa importancia en ambos, y probablemente el pico a 460 nm, se corresponden con el de luminiscencia intrínseca del carbonato (Habermann et al., 1996; Götte y Richter, 2009).

#### En depósitos distales

**Muestra HOR-21** (100% calcita): Se obtienen tres espectros diferentes (Fig. 5.7G). El primero presenta un pico de máxima intensidad a 310 nm, con una intensidad máxima de 80000 u.a., un pico importante a 650 nm, un pico de baja intensidad a 490-500 nm, un escalón a 760 nm, y una hombrera a 410 nm. El segundo espectro presenta una intensidad máxima de 58000 u.a. para el pico a 360 nm, picos importantes a 310 y 610 nm, un pico de baja intensidad a 750 nm, escalones a 520, 650 y 710 nm, así como hombreras a 410 y 470 nm. El tercer espectro presenta una intensidad máxima de 48000 u.a. para el pico de 360 nm, picos importantes a 310 y 610 nm, escalones a 460, 520 y 760 nm, así como una hombrera a 710 nm.

*Interpretación:* El primer espectro muestra su pico de máxima intensidad en el ultravioleta (UV), por lo tanto fuera del espectro visible de la luz. La emisión en el intervalo UV-azul es típica de carbonatos (Reed y Milliken, 2003). Los picos o bandas que encuentran dentro del rango de longitudes de onda del espectro visible serían debidos a luminiscencia intrínseca en unos casos (410, 490-500 nm), mientras que en otros podrían corresponder a luminiscencia activada por tierras raras trivalentes (Chapouli et al., 1995; Habermann et al., 1996). Esto sugiere que este espectro no presenta luminiscencia activada por

$Mn^{2+}$ , y la luminiscencia no ha sido desactivada por Fe u otro elemento. Por tanto este carbonato no presentaría  $Mn^{2+}$ . En los otros dos espectros, el pico de mayor intensidad es el de 360 nm, que podría estar en relación con el carácter fibroso o policristalino de estos carbonatos, pero también podría deberse a una mayor influencia de los detríticos en esta muestra (Valle-Fuentes et al., 2007). Estos dos análisis presentan otros dos picos de importancia. Uno es el pico de 610 nm, que se debe a luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en calcita (Chapouli et al., 1995), mientras que el otro, a 310 nm, se corresponde con la emisión en el UV descrita en carbonatos (Reed y Milliken, 2003). El resto de picos, escalones y hombreras de estos dos últimos espectros se corresponderían con los de luminiscencia intrínseca del carbonato en unos casos, mientras que en otros podrían sugerir la presencia de tierras raras trivalentes (Habermann et al., 1996; 1998; Götze y Richter, 2009).

**Muestra HOR-22** (100% calcita): Se han obtenido dos espectros. El primero de ellos presenta una intensidad máxima de 10500 u.a. a 610 nm, un pico importante a 310 nm, y picos de baja intensidad a 360, 420 y 470 nm. El segundo espectro (Fig. 5.7H) presenta una intensidad máxima de 36000 u.a. a 310 nm, picos importantes a 370 y 610 nm, escalones a 460, 520 y 760 nm, así como una hombrera a 410 nm.

*Interpretación:* El primer espectro presenta el pico típico de luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  de la calcita (Chapouli et al., 1995). El pico o banda a 360 nm se podría deber al carácter fibroso o poligranular de la muestra, si bien también podría ser debido a un mayor contenido en detríticos (Lapiente et al., 2000; Valle-Fuentes et al., 2007). El pico a 420 nm sería propio de la luminiscencia intrínseca de los carbonatos (Habermann et al., 1996; Götze y Richter, 2009), mientras que el de 470 nm podría ser intrínseco o estar relacionado con tierras raras trivalentes (Habermann et al., 1996). El pico de 310 nm, que presenta una elevada intensidad relativa indica una relativamente alta emisión en el rango del UV, que tendría una causa similar a la luminiscencia intrínseca (Reed y Milliken, 2003). En el segundo espectro, el pico de 310 nm, correspondiente al UV presenta una elevada intensidad, estando también presentes como picos de baja intensidad aquellos debidos a luminiscencia intrínseca, como los de 420 y 520 nm (Habermann et al., 1996). Otro pico importante es el de 610 nm que se corresponde con el de luminiscencia activada por  $Mn^{2+}$  en la calcita (Chapouli et al., 1995). Otros picos como los de 370, 460 y 760 nm podrían sugerir luminiscencia activada por tierras raras trivalentes (Habermann et al., 1996).

**Síntesis de los resultados de SEM-CL:** La luminiscencia pasa de estar fuertemente activada por manganeso en los depósitos proximales, a ser dominante, o al menos más relevante, la luminiscencia intrínseca en depósitos medios y proximales. Por tanto la activación de

luminiscencia por  $\text{Mn}^{2+}$  disminuye desde los depósitos proximales a los medios y de esta a los distales. Se acepta comúnmente que la intensidad de la luminiscencia se encuentra en relación con la cantidad de elemento activador ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ ), siempre que no haya un elemento desactivador (típicamente Fe) en proporción suficiente (Habermann et al., 1996; Reed y Milliken, 2003; Götze y Richter, 2009). Por tanto, el incremento en importancia de la luminiscencia intrínseca frente a la activada por manganeso, así como la aparente mayor presencia de tierras raras trivalentes, estarían relacionadas con una disminución en el contenido en  $\text{Mn}^{2+}$  de los carbonatos desde los depósitos proximales a los distales. Al disminuir la proporción de manganeso, el espectro intrínseco, así como la activación por tierras raras (que se encuentran en proporciones de traza) se pone de manifiesto. En otras palabras, la intensidad de la luminiscencia activada por manganeso en depósitos proximales, y en menor medida en medios, podría obliterar las luminiscencias intrínseca y debida a tierras raras, ambas de muchísima menor intensidad en comparación con la del manganeso.

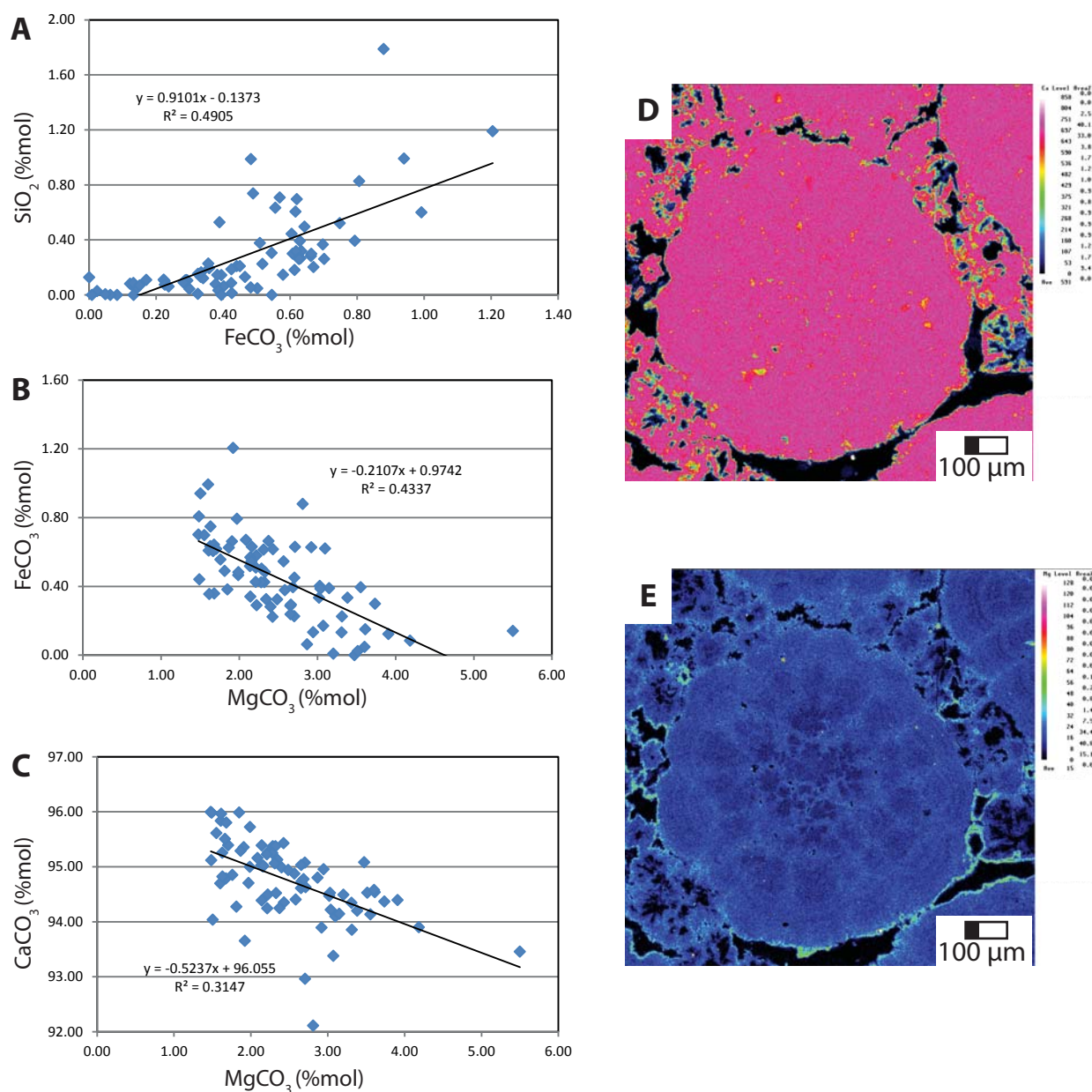
Los espectros de las muestras con contenidos variables en ambos polimorfos (según datos obtenidos mediante DRX) presentan comúnmente una hombrera adosada al pico principal, en la posición del otro polimorfo. Por ejemplo, los picos de aragonito a 550-560 nm, con hombreras a 610 nm, indicarían la existencia de luminiscencia activada por manganeso en ambos, aragonito y calcita. Esto no ocurre en todos los casos. Se da por ejemplo la situación de que muestras con contenidos en aragonito del 90% presenten un pequeño pico o escalón a 610 nm correspondiente a una luminiscencia de muy poca intensidad activada por manganeso en calcita, pero la luminiscencia de mayor intensidad corresponde al patrón intrínseco de los carbonatos. Esto sugeriría que el aragonito no contiene manganeso, por lo que el patrón dominante es el de luminiscencia intrínseca, pero también que se encuentra una pequeña cantidad de calcita con luminiscencia ligada al  $\text{Mn}^{2+}$ .

#### 5.2.4.3. Microsonda electrónica

Se han realizado análisis químicos mediante microsonda electrónica de tres muestras procedentes de tres depósitos proximales situados al comienzo, zona central y al final de la zona superior del área de estudio. Las muestras son CGR (afloramiento de El Pozo), AZU06-07 (afloramiento 3), y AZU-06 (afloramiento El Merendero). Además, se ha analizado otra muestra procedente del afloramiento La Presilla (muestra PRE-3B), perteneciente a los depósitos medios. El cálculo de los datos para expresar los resultados en porcentaje en peso a porcentaje en mol se explica en el Capítulo 2.

| Muestra  |        | %mol CaCO <sub>3</sub> | %mol MgCO <sub>3</sub> | %mol MnCO <sub>3</sub> | %mol FeCO <sub>3</sub> | %mol SrCO <sub>3</sub> | %mol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | %mol BaCO <sub>3</sub> | %mol AlOOH | %mol SiO <sub>2</sub> |
|----------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------|-----------------------|
| CGR      | maximo | 95.99                  | 5.50                   | 1.89                   | 1.20                   | 0.40                   | 0.59                                 | 0.13                   | 0.55       | 1.79                  |
|          | media  | 94.75                  | 2.49                   | 1.29                   | 0.45                   | 0.24                   | 0.36                                 | 0.03                   | 0.06       | 0.27                  |
|          | minimo | 92.11                  | 1.48                   | 0.22                   | 0.00                   | 0.10                   | 0.16                                 | 0.00                   | 0.00       | 0.00                  |
| AZU06-07 | maximo | 99.59                  | 5.85                   | 1.47                   | 2.91                   | 0.53                   | 0.69                                 | -                      | 0.75       | 0.26                  |
|          | media  | 97.99                  | 0.96                   | 0.17                   | 0.17                   | 0.30                   | 0.24                                 | -                      | 0.09       | 0.09                  |
|          | minimo | 90.90                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.07                   | 0.01                                 | -                      | 0.00       | 0.00                  |
| AZU06    | maximo | 99.56                  | 4.83                   | 1.82                   | 0.14                   | 0.50                   | 0.65                                 | -                      | 0.24       | 0.23                  |
|          | media  | 97.32                  | 1.60                   | 0.36                   | 0.03                   | 0.26                   | 0.31                                 | -                      | 0.07       | 0.06                  |
|          | minimo | 94.33                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.11                                 | -                      | 0.00       | 0.00                  |
| PRE-3B   | maximo | 99.05                  | 4.82                   | 0.15                   | 0.10                   | 0.45                   | 0.58                                 | 0.08                   | 0.45       | 2.34                  |
|          | media  | 97.47                  | 1.23                   | 0.03                   | 0.02                   | 0.29                   | 0.34                                 | 0.02                   | 0.08       | 0.42                  |
|          | minimo | 94.67                  | 0.00                   | 0.00                   | 0.00                   | 0.09                   | 0.00                                 | 0.00                   | 0.00       | 0.00                  |

Tabla 5.2. Resumen de los datos de microsonda de las muestras analizadas.

Figura 5.8. Gráficas de geoquímica elemental: A.  $\text{SiO}_2$ - $\text{FeCO}_3$ . B.  $\text{FeCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . C.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ ; y mapas de elementos: D. Calcio. E. Magnesio; a partir de los datos de microsonda para la muestra CGR (El Pozo).



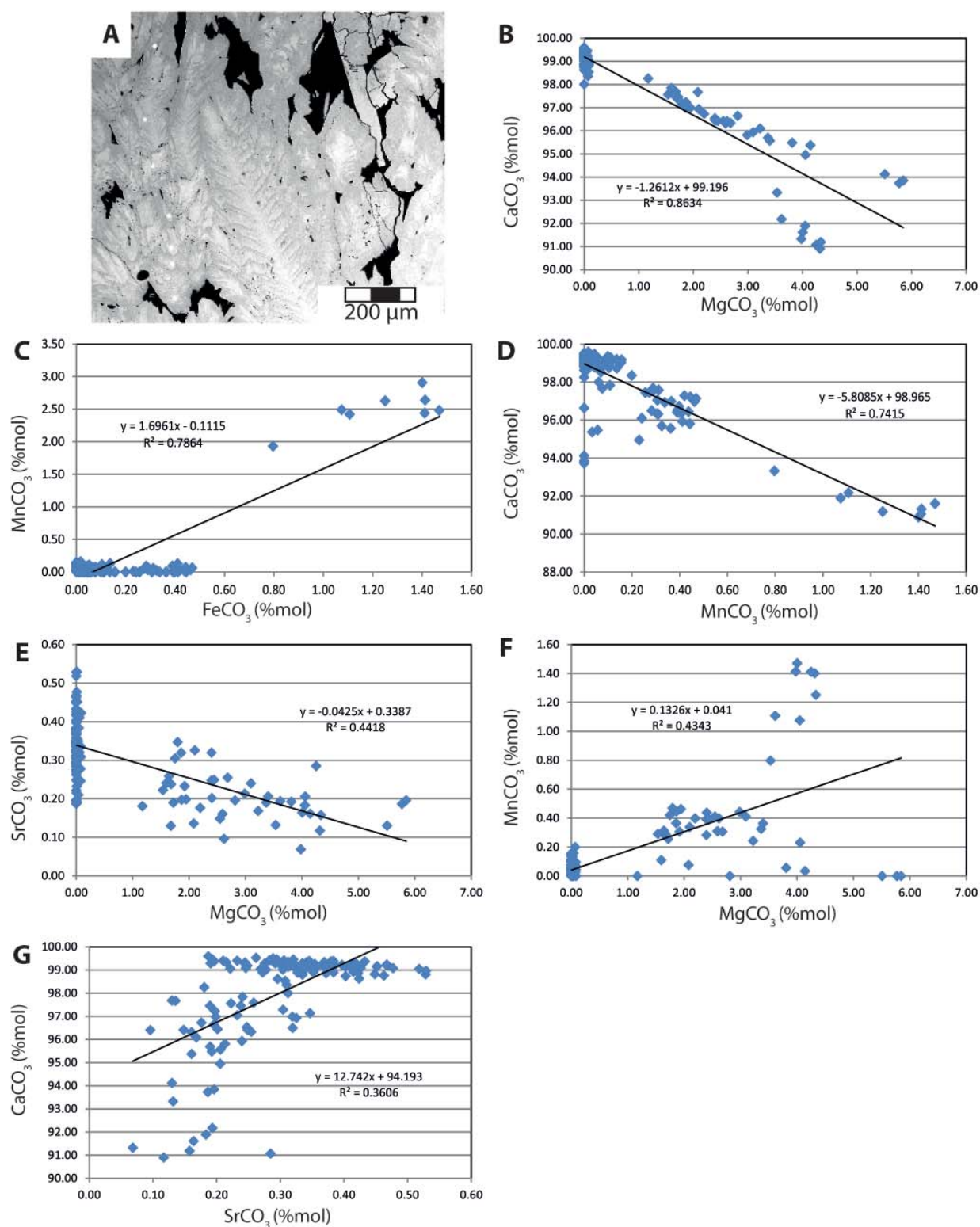


Figura 5.9. A. Imagen de electrones retrodispersados de una muestra dendrítica analizada mediante microsonda electrónica; Gráficas de geoquímica elemental: B.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . C.  $\text{MnCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$ . D.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$ . E.  $\text{SrCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . F.  $\text{MnCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . G.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ ; a partir de los datos de microsonda para la muestra AZU06-07 (Afl. 3).

**Muestra CGR:** Se trata de un *rudstone* de oncoides, de composición 100% calcítica. El contenido en  $\text{CaCO}_3$  varía entre 95.99 y 92.11 % mol (Tabla 5.2), con un valor medio de 94.75 % mol. En consecuencia, este carbonato cálcico contiene otros elementos en proporciones de entre 4.01 y 7.89 % mol (media de 5.25 % mol). El  $\text{MgCO}_3$  varía entre 5.50 y 1.48 (media de 2.49 % mol), encontrándose por tanto en todos los análisis de esta muestra calcítica. El  $\text{MnCO}_3$  se encuentra en proporciones de 1.89-0.22 % mol (media de 1.29 % mol), estando al igual que el Mg siempre presente en esta calcita. En cambio el  $\text{FeCO}_3$  aparece en una menor proporción (1.20-0.0 %, de media, 0.45 % mol), entrando solo en ocasiones en la calcita. El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  también está presente en todos los análisis, en cantidades entre 0.59 y 0.16 % mol (media de 0.36 % mol). El  $\text{SrCO}_3$  varía entre 0.40 y 0.10 % mol (media de 0.24 % mol) y el  $\text{BaCO}_3$  se encuentra en muy bajas proporciones (0.13-0.0 %, media de 0.03 % mol). Tanto el  $\text{AlOOH}$  como el  $\text{SiO}_2$  se encuentran en proporciones generalmente muy bajas, aunque puntualmente puedan presentar máximos importantes. No obstante, los contenidos medios de Al y Si son, respectivamente, 10 y 6 veces menores que sus valores máximos, indicando una elevada variabilidad.

Los contenidos de los distintos elementos obtenidos en los análisis de esta muestra han sido confrontados entre sí, con el fin de comprobar la existencia de correlación entre ellos y en qué grado. Las correlaciones más significativas (Fig. 5.8A-C) son entre  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (positiva;  $R^2 = 0.4905$ ),  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{FeCO}_3$  (negativa;  $R^2 = 0.4337$ ) y entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2 = 0.3147$ ). Se observan correlaciones muy pobres entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (negativa;  $R^2 = 0.1293$ ), entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (positiva;  $R^2 = 0.1119$ ) y entre  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (positiva;  $R^2 = 0.1104$ ). El resto de elementos analizados aquí no presenta ninguna correlación.

Los mapas de elementos muestran una distribución del sodio homogénea excepto en algunos pequeños puntos dispersos. El calcio aparece homogéneamente distribuido (Fig. 5.8D), mientras que el silicio está restringido al borde externo de los oncoides. El magnesio se encuentra en menor proporción en el centro del oncoide coincidiendo con la presencia de dendritas, e incrementándose hacia la parte externa del oncoide (Fig. 5.8E). El manganeso también presenta una distribución relativamente homogénea, pero parece disminuir ligeramente entre el núcleo y la envuelta más externa del oncoide.

**Muestra AZU06-07:** Se trata de una muestra de dendritas (Fig. 5.9A), que se encuentra fracturada y cementada por una costra cristalina. Su composición mineralógica es muy variable (Tabla 5.2), desde mayoritariamente aragonítica a mayoritariamente calcítica. El contenido en  $\text{CaCO}_3$  es de 99.52-90.90 % mol (media de 92.99% mol). Por tanto, el contenido en otros cationes de este carbonato cálcico estaría comprendido entre 0.41

y 9.10 % mol, con una media de 2.01 % mol. Por lo tanto, en promedio se trataría de un carbonato cálcico muy puro. El  $\text{MgCO}_3$  se encuentra entre 5.85 y 0.0% mol, con una media de 0.96% mol. El mínimo de cero sugiere la presencia de aragonito ya que este mineral no admite mucho Mg en su estructura. El máximo supera los 4% mol que limita la calcita de bajo contenido en magnesio (LMC) y la de alto contenido en Mg (HMC). No obstante, a pesar de que puntualmente la calcita pueda ser HMC, en general se trata de LMC. El  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{FeCO}_3$  presentan valores medios semejantes, ligeramente superiores para el  $\text{FeCO}_3$ , mínimos de cero, mientras que el  $\text{FeCO}_3$  presenta un valor máximo más alto.  $\text{SrCO}_3$  aparece entre 0.53 % mol y 0.07 % mol (media de 0.30%).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varía entre 0.69 y 0.01 % mol (media de 0.24%), indicando que está siempre presente y por tanto dentro tanto de aragonito como de calcita. El  $\text{AlOOH}$  puede aparecer excepcionalmente con contenidos relativamente altos (3.17 % mol), mientras que el contenido medio es del mismo orden de magnitud, aunque ligeramente inferior que el contenido medio de  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$ .  $\text{SiO}_2$  se encuentra entre 0.26 y 0.0 % mol (media de 0.09%).

Las correlaciones más altas entre los carbonatos de distintos elementos (Fig. 5.9B-G) se observan entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.8634$ ),  $\text{MnCO}_3$ - $\text{FeCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.7864$ ) y  $\text{MnCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.7415$ ). Menor correlación se encuentra entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.4418$ ),  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.4343$ ), y entre  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.3606$ ). Se encuentran correlaciones pobres entre  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{FeCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.25$ ) y entre  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  (negativa:  $R^2= 0.2343$ ).

**Muestra AZU-06:** Se trata de un *rudstone* de plaquetas (Fig. 5.10A), compuesto por cantidades variables de aragonito y calcita, de forma que en unas bandas domina un polimorfo y en otras bandas el otro. Presenta un contenido en  $\text{CaCO}_3$  de entre 99.56 y 94.33 % mol (media de 97.32 % mol) (Tabla 5.2). En consecuencia, el carbonato cálcico puede contener 5.67-0.44 % mol (media de 2.68 % mol) de cationes distintos al calcio. El  $\text{MgCO}_3$  varía entre 4.83 y 0.0% mol (media de 1.60 %). El valor mínimo de cero estaría en relación con la presencia de aragonito. El  $\text{MnCO}_3$  se encuentra en proporciones de 1.82 y 0.0 % mol (media de 0.36 % mol), mientras que  $\text{FeCO}_3$  aparece en proporción inferior (0.14-0.0%, media de 0.03% mol).  $\text{SrCO}_3$  aparece en proporciones de entre 0.50 y 0.0% (media de 0.26% mol), mientras que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se encuentra entre 0.65 y 0.11% mol (media de 0.31% mol).  $\text{AlOOH}$  y  $\text{SiO}_2$  se encuentran en proporciones muy bajas, (0.24-0.0% y 0.23-0.0% respectivamente), siendo la media de sus proporciones muy parecida (0.07 % para Al y 0.06% para Si).

Las correlaciones más altas (Fig. 5.10B-G) se dan entre  $\text{MgCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2=$

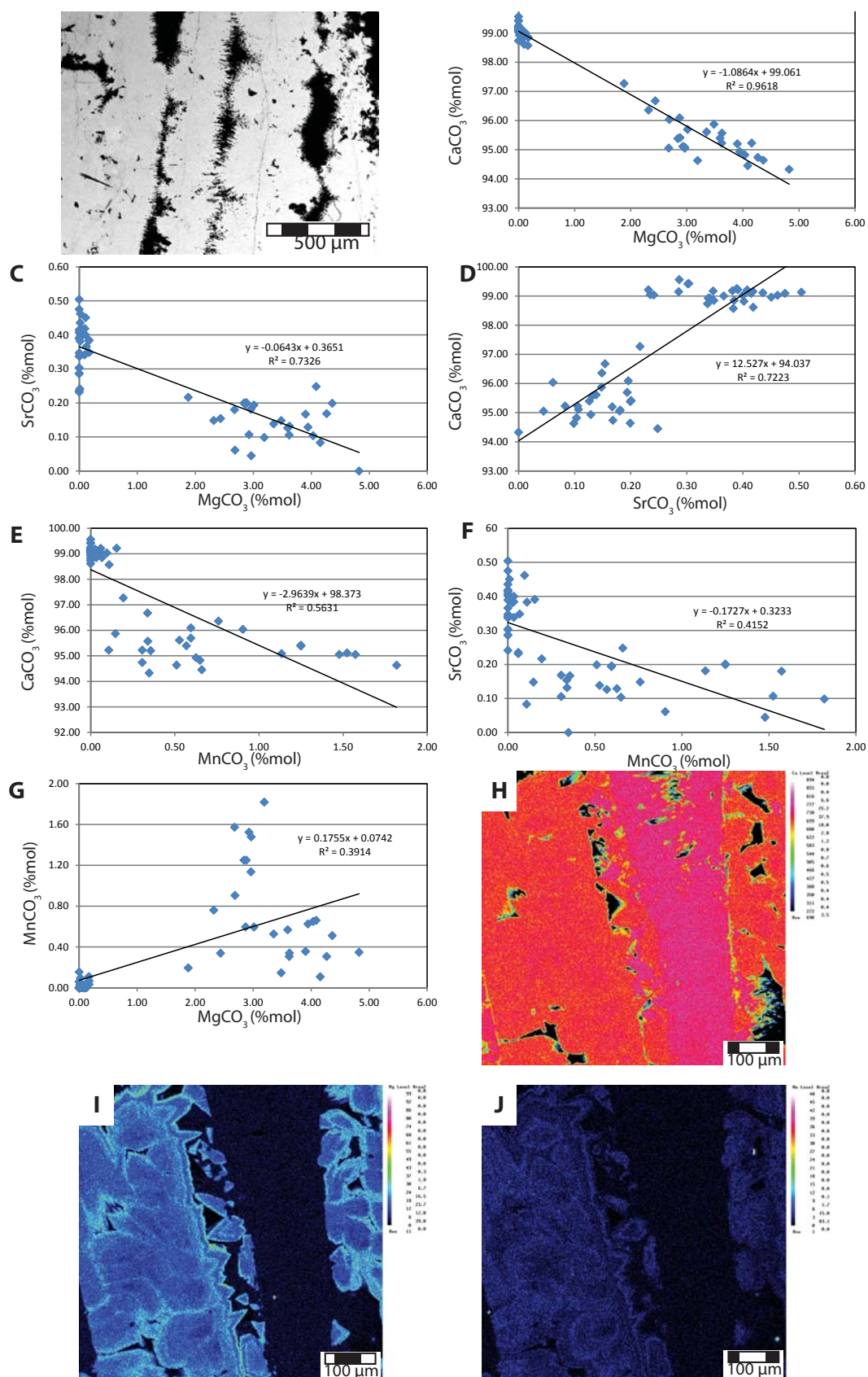


Figura 5.10. A. Imagen de electrones retrodispersados de una muestra de plaquetas analizada mediante microsonda electrónica; Gráficas de geoquímica elemental; B.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . C.  $\text{SrCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . D.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ . E.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$ . F.  $\text{SrCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$ . G.  $\text{MnCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ ; y mapas de elementos: H. Calcio. I. Magnesio. J. Manganese; a partir de los datos de microsonda para la muestra AZU06 (El Merendero).



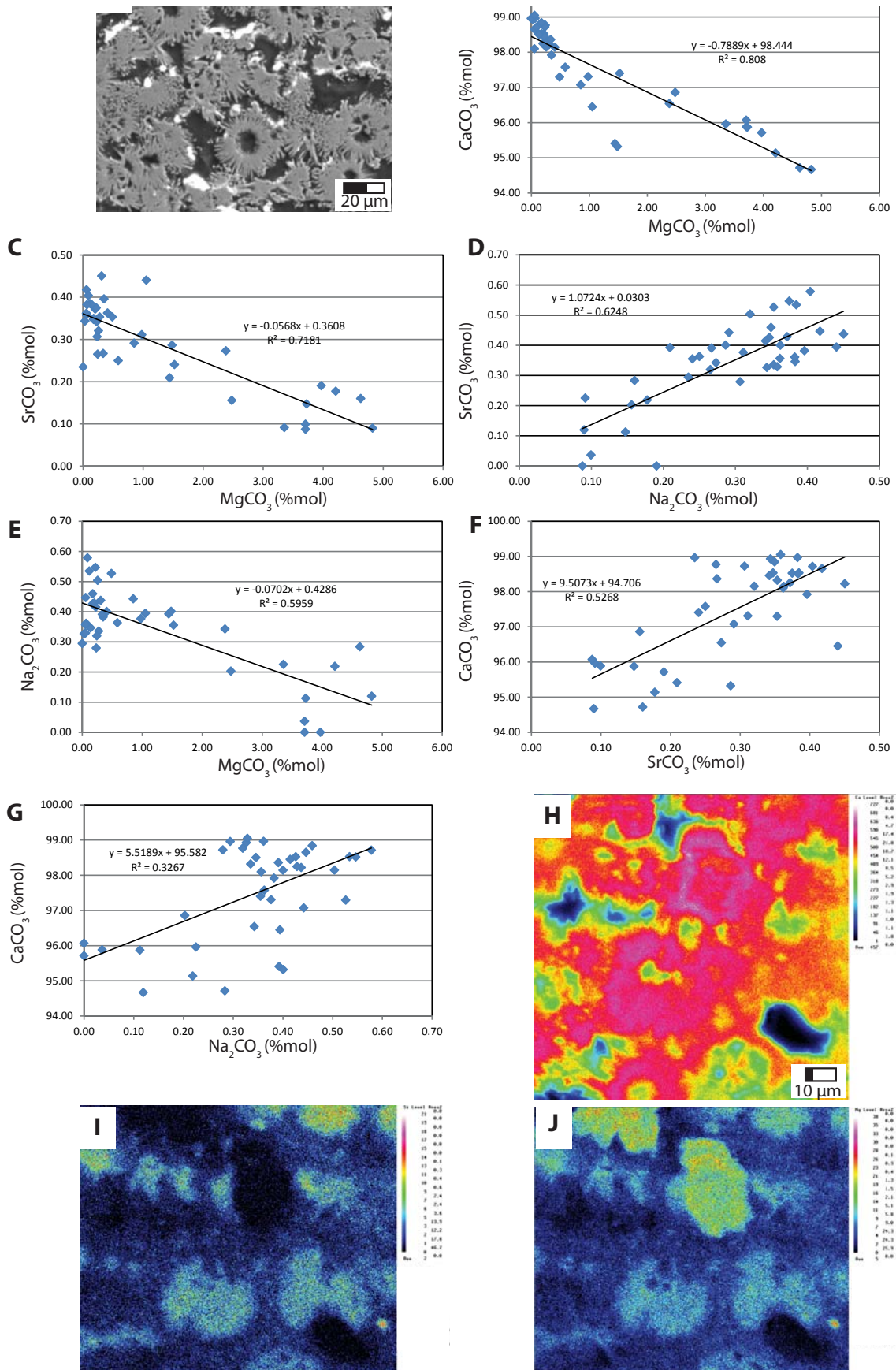


Figura 5.11. A. Imagen de electrones secundarios de una muestra de esferulitos analizada mediante microsonda electrónica; Gráficas de geoquímica elemental: B.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . C.  $\text{SrCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . D.  $\text{SrCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . E.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ . F.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$ . G.  $\text{CaCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; y mapas de elementos: H. Calcio. I. Silicio. J. Magnesio; a partir de los datos de microsonda para la muestra PRE-3 (La Presilla).

0.9618),  $\text{MgCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.7326$ ) y  $\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.7223$ ). Se encuentran relaciones más bajas para  $\text{MnCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.5631$ ),  $\text{MnCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.4152$ ) y  $\text{MgCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.3914$ ). El resto de elementos no presentan correlación.

Los mapas de elementos muestran los mayores contenidos en calcio (Fig. 5.10H) en la zona central. El magnesio aparece claramente concentrado en dos áreas mientras que está ausente en la zona central (Fig. 5.10I), coincidiendo a grandes rasgos las distribuciones del magnesio y el manganeso (Fig. 5.10J). El sodio se encuentra homogéneamente distribuido por la muestra y el silicio aparece concentrado en pequeños puntos dispersos.

**Muestra PRE-3B:** Es un *boundstone* de esferulitos (Fig. 5.11A), compuesto por un 75% de aragonito y un 25% de calcita. Es la única muestra analizada perteneciente a los depósitos medios. El contenido en  $\text{CaCO}_3$  varía entre 99.05 y 94.67% mol (media de 97.47% mol) (Tabla 5.2). El contenido en otros cationes de este carbonato cálcico estaría comprendido entre 5.33 a 0.95 % (media de 2.53% mol). El  $\text{MgCO}_3$  varía entre 4.82 y 0.0% mol (media de 1.23% mol). El valor mínimo de cero, así como la media baja sugieren presencia de aragonito en proporciones más altas que la de calcita.  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{FeCO}_3$  aparecen en proporciones muy bajas (0.15% y 0.10 % respectivamente para los valores máximos, con mínimos de cero), y con medias también muy bajas (respectivamente 0.03 y 0.02% mol).  $\text{SrCO}_3$  se presenta en contenidos medios relativamente altos (0.29% mol), variando entre 0.45 y 0.09% mol.  $\text{BaCO}_3$  aparece en proporciones muy bajas (0.08-0.0% mol; media de 0.02% mol).  $\text{AlOOH}$  y  $\text{SiO}_2$  se encuentran en proporciones muy bajas, con promedios aproximadamente 5 veces inferiores a sus respectivos valores máximos.

Los elementos que muestran las correlaciones más altas son (Fig. 5.11B-G)  $\text{MgCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.808$ ),  $\text{MgCO}_3$ - $\text{SrCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.7181$ ) y  $\text{SrCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.6248$ ). Otras correlaciones destacables son entre  $\text{MgCO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.5959$ ),  $\text{SrCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.5268$ ) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.3267$ ). Se encuentran correlaciones muy pobres entre  $\text{MnCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.1473$ ),  $\text{MgCO}_3$ - $\text{MnCO}_3$  (positiva;  $R^2= 0.1426$ ),  $\text{FeCO}_3$ - $\text{BaCO}_3$  (negativa;  $R^2= 0.1221$ ) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{SiO}_2$  (positiva;  $R^2= 0.1128$ ). El resto de elementos analizados no presentan ninguna correlación entre sí.

Los mapas de elementos muestran que el calcio presenta máximos en los cristales de aragonito de los esferulitos y mínimos en el centro de los esferulitos (Fig. 5.11H). El silicio y el magnesio se comportan de forma opuesta al calcio (Fig. 5.11I, J). El magnesio además aparece en relación con dos cristales de calcita en la parte central superior de la imagen (Fig. 5.11J). El manganeso aparece homogéneamente repartido. El sodio se

encuentra también homogéneamente repartido, excepto por dos máximos relacionados con los cristales de esferulitos.

**Síntesis de los resultados de microsonda electrónica:** Los contenidos en  $\text{CaCO}_3$  presentan valores máximos y promedios más altos en las muestras con predominio del aragonito, pero también aparece con un rango de variación más amplio. El  $\text{MgCO}_3$  solo presenta un valor mínimo de cero cuando hay aragonito en la muestra. En el caso de la calcita, la media es más alta y siempre hay magnesio (mínimo distinto de cero en todos los casos). Las diferencias más destacables se observan entre  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$ . Mientras la muestra de El Pozo presenta contenidos relativamente importantes en Mn y Fe con  $\text{Mn} > \text{Fe}$ , en la muestra del afloramiento 3 se observa  $\text{Fe} > \text{Mn}$ , pero con valores promedio semejantes. En la muestra del afloramiento de El Merendero el Fe disminuye considerablemente, en comparación con las anteriores, mientras que la muestra del Afloramiento La Presilla, en los depósitos medios, presenta contenidos en Fe y Mn aún más bajos.

*Interpretación:* En general parece que la calcita contiene siempre Mg, y habitualmente contiene Mn y Fe, mientras que en el aragonito estos son más raros, y entran en menor proporción. Por el contrario, elementos como el Sr o el Ba tienden a entrar en la estructura del aragonito y no en la calcita. No obstante, se puede ver que tanto Ba como Sr aparecen comúnmente en la calcita, aunque en general en bajas proporciones. Esto podría indicar condiciones de precipitación en desequilibrio, permitiendo la entrada de elementos incompatibles ( $K_D < 1$ ) con la estructura de la calcita (Rimstidt et al., 1998). En general, el aragonito contiene menor proporción de otros cationes, por lo que (en promedio) se trata de  $\text{CaCO}_3$  más puro. El hecho de que elementos compatibles ( $K_D < 1$ ) con su estructura, presentes en el agua, no hayan entrado en el aragonito podría indicar de igual forma precipitación en desequilibrio, que provocaría una disminución en la incorporación de elementos compatibles (Rimstidt et al., 1998).

Los contenidos en Fe y Mn de la calcita parecen ser más altos en los depósitos proximales que en el depósito medio analizado. Ambos elementos entran en la estructura de la calcita con valencia +2, por lo que las aguas que formaron los depósitos proximales contenían cantidades relativamente elevadas de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . En consecuencia, las condiciones de Eh (y pH) del agua debían ser favorables para que estos cationes mantuvieran dicha valencia (Drever, 1997). Por el contrario, en los depósitos medios y distales (como apuntan los datos de EDS y SEM-CL) la calcita incorpora menos  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Las causas de esta disminución en los contenidos de Fe y Mn de las calcitas desde los depósitos proximales a los medios, y finalmente a los distales, podría deberse a: (i) una disminución de la concentración de ambos elementos en el agua como consecuencia de su incorporación en la calcita precipitada y su retirada en forma de óxidos y oxi-

hidróxidos; y/o (ii) al incremento de Eh aguas abajo del manantial, produciéndose la oxidación de ambos metales divalentes (Drever, 1997), e impidiendo así su incorporación a la calcita, pero no la formación de óxidos y oxi-hidróxidos.

La presencia de magnesio en todas las calcitas analizadas, así como la frecuente presencia de elementos como Al, Si o Na sugiere que dichos elementos se encontraban en proporciones relativamente importantes en el agua, debido a los procesos de meteorización. En el caso de la sílice y el aluminio, lo esperable es que tuvieran cierto grado de correlación entre sí, sugiriendo la presencia de silicatos (detriticos, o arcillas autigénicas), pero esto no se ha observado. Elementos como Si o Al entre otros, difícilmente entran en posiciones catiónicas de la estructura de la calcita (Nielsen et al., 2013). Más probablemente estos elementos se incorporan en posiciones intersticiales de la estructura cristalográfica de la calcita, frecuentemente en relación con la generación de defectos cristalinos. En consecuencia podrían ser incorporados preferentemente solo en condiciones de precipitación en desequilibrio, como por ejemplo, a altas tasas de precipitación (Banner, 1995; Gabitov et al., 2014).

Las mejores tasas correlaciones entre elementos se obtienen en los casos en los que se trata de mezclas de aragonito y calcita. Este hecho se aprecia sobre todo en las relaciones que involucran elementos que entran preferentemente en uno y no en el otro polimorfo. Por ejemplo, el Mg entra preferentemente en la calcita, mientras que el Sr entra preferentemente en el aragonito, en ambos casos hasta un cierto límite. En consecuencia, la correlación entre Mg-Ca, Mg-Sr, o Sr-Ca, entre otras, es alta para mezclas de aragonito y calcita. Por el contrario, las muestras predominantemente calcíticas, o predominantemente aragoníticas presentan correlaciones entre los distintos elementos muy pobres e incluso inexistentes. Esto sugiere que las correlaciones altas entre distintos elementos se deben a un efecto mineralógico. Por tanto, relaciones como Mg-Ca o Sr-Ca, permiten discriminar entre uno y otro polimorfo en mezclas de ambos.

La baja correlación entre los distintos elementos para muestras compuestas por un solo polimorfo, sugiere que no existe una relación en la proporción en la que son incorporados los diferentes elementos. Es decir, no parece que ningún elemento se incorpore a la calcita o al aragonito, a expensas de otro elemento, o esto sucede minoritariamente. Esto podría deberse a: (i) la precipitación se produce bajo condiciones variables (variación con el tiempo en tasas de precipitación, temperatura, desgasificación de CO<sub>2</sub>, etc.); y/o (ii) la composición química de las aguas naturales no es constante (Fernández-Díaz et al., 1996).

En resumen, las correlaciones más altas se obtienen para muestras que son mezcla



de ambos polimorfos, mientras que las correlaciones más bajas, e incluso inexistentes se observan en general en las muestras predominantemente calcíticas o aragoníticas. Esto se debe a que el aragonito tiende a incorporar cationes con radio iónico superior al del  $\text{Ca}^{2+}$ , mientras que la calcita incorpora cationes con radio inferior, como se vio al inicio del capítulo. Así, por ejemplo, la calcita tendrá altos contenidos en cationes como Mg y bajos contenidos en Sr, y el aragonito presentará el comportamiento opuesto. Este hecho se manifiesta en las correlaciones de los distintos elementos, de forma que al aparecer dos poblaciones diferenciadas la correlación es alta. Por tanto, estas correlaciones altas se deben a un efecto mineralógico.

### **5.3. Discusión**

#### **5.3.1. Aragonito vs. calcita: factores de control e implicaciones**

La formación de aragonito en lugar de calcita ha sido atribuida a diversos factores. Dos de los más comunes y generalmente aceptados son la temperatura y la relación Mg/Ca del agua (Kitano, 1962; De Choudens-Sánchez y González, 2009).

La observación de que a altas temperaturas ( $>40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se favorece la precipitación de aragonito frente a calcita no se cumple como una norma general. Se encuentran multitud de casos en los que la calcita ha precipitado (o lo hace actualmente) a altas temperaturas (Kitano, 1962; Jones y Renaut, 2010), como también existen diversos casos en los que el aragonito precipita a bajas temperaturas, incluso cercanas a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en contextos no marinos (De Choudens-Sánchez y González, 2009; Martín-García, 2009; 2014; Spötl et al., 2016). Por otra parte, la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  y del  $\text{CO}_2$  en agua es menor a altas temperaturas, por lo que estas favorecerían la precipitación de carbonato cálcico al alcanzarse la sobresaturación a menores concentraciones en comparación con agua más fría (Drever, 1997). En sistemas de manantial de aguas termales se produce una disminución de la temperatura del agua conforme esta se aleja del manantial (Fouke et al., 2000; Kele et al., 2008; 2011). Si la temperatura fuera el control principal del polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  precipitado, dicha disminución de temperatura distalmente al manantial favorecería el cambio de mineral precipitado (dejaría de precipitar aragonito y precipitaría calcita). Esto podría estar en consonancia, a grandes rasgos, con lo observado en Azuaje. No obstante, la presencia de diatomeas en todos los depósitos del barranco sugiere que las temperaturas del agua no fueron, en general superiores a  $36\text{--}39\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Stockner, 1967; 1968; Owen et al., 2008), por lo que el aragonito no se habría formado a consecuencia de altas temperaturas.

Las relaciones Mg/Ca altas han sido utilizadas ampliamente para explicar la precipitación de aragonito. Altos contenidos en  $Mg^{2+}$  así como altas relaciones Mg/Ca inhiben la precipitación de calcita, incrementando su solubilidad, y por tanto requiriendo sobresaturaciones más elevadas para conseguir su precipitación (Fernández-Díaz et al., 1996; De Choudens-Sánchez y González, 2009). No obstante, este mecanismo por si solo provoca únicamente que la sobresaturación necesaria para alcanzar la precipitación de carbonato cálcico sea más alta (Fernández-Díaz et al., 1996), pero no causaría la precipitación de aragonito. De hecho, si la relación Mg/Ca es alta, al precipitar aragonito se retira calcio de la solución, pero no magnesio, por lo que las relaciones Mg/Ca del agua serían progresivamente más elevadas conforme se incrementa la distancia al manantial. Esto debería provocar la precipitación de aragonito también en los depósitos distales, al contrario de lo que se observa.

De una forma más general, diversos autores explican la formación de aragonito en lugar de calcita como consecuencia de precipitación bajo condiciones de fuerte sobresaturación (Kitano, 1962; Given y Wilkinson, 1985; Fernández-Díaz et al., 1996; Jones y Renaut, 2010; Jones y Peng, 2016). Dichas condiciones se alcanzarían de forma brusca, como ocurre típicamente en sistemas de manantial y fluviales a causa de la desgasificación mecánica de  $CO_2$ . Pero no precipita aragonito en todos los depósitos de este tipo, a pesar de que tienen lugar procesos físico-químicos similares (Pentecost, 2005).

A la vista de lo anterior, la precipitación de aragonito se produciría como consecuencia de una elevada sobresaturación producida bruscamente por desgasificación mecánica de  $CO_2$ , a partir de un agua que alcanzaba sobresaturaciones muy altas a causa de la inhibición del  $Mg^{2+}$  en la precipitación de calcita. La temperatura podría haber contribuido al proceso, pero habría tenido un papel secundario.

### **5.3.2. Variaciones en la morfología de cristales y agregados de cristales a lo largo del barranco: implicaciones**

La formación de cristales de calcita y aragonito, con morfologías generalmente alargadas y formando agregados con disposiciones dendríticas o radiales (como mancuernas, abanicos, esferulitos, etc.) ha sido relacionada con la presencia en la solución de cationes divalentes de radio iónico inferior al del calcio (principalmente magnesio), incluso en concentraciones relativamente bajas (Fernández-Díaz et al., 1996; 2006). Otros autores aluden a “factores de desequilibrio” o “fuerzas impulsoras”, relacionados con la sobresaturación y con factores cinéticos, para explicar el desarrollo de cristales

con dichas morfologías (Jones y Renaut, 2010; Jones y Peng, 2016). En los depósitos proximales y medios de Azuaje, los cristales fibrosos y aciculares son aragoníticos. El proceso de *crystal splitting*, típico del aragonito y que se observa en dendritas, esferulitos y otros componentes fibrosos-aciculares, se atribuye a la incorporación de cationes “extraños” como magnesio o manganeso (Sugawara y Kato, 2000; Fernández-Díaz et al., 2006). Por otra parte, la incorporación de cationes divalentes de radio iónico inferior al del calcio, como  $Mg^{2+}$  o  $Mn^{2+}$ , es muy baja en el aragonito, por lo que podrían no ser responsables del desarrollo de morfologías dendríticas o esferulíticas, entre otras. La precipitación bajo condiciones de fuerte sobresaturación, provoca la precipitación controlada por difusión de agregados policristalinos dendríticos y con disposiciones radiales (Fernández-Díaz et al., 1996; Meldrum y Colfen, 2008; Jones y Peng, 2016). Por otra parte no se observan secuencias de cambio en la morfología cristalina semejantes a las obtenidas experimentalmente (Fernández-Díaz et al., 1996). Además, existen otros tipos de cristales y agregados de cristales en los depósitos proximales y medios, como las dendritas de cristales rómbicos, que no se corresponden con las morfologías obtenidas experimentalmente, en condiciones de alta concentración de Mg y alta relación Mg/Ca.

Por tanto, las morfologías de los cristales y agregados de cristales de aragonito podrían ser una consecuencia de lo mismo que produce la precipitación de este: la rápida (brusca) precipitación en condiciones de elevada sobresaturación (Jones y Renaut, 2010; Jones y Peng, 2016).

Las morfologías de los cristales de calcita en los depósitos proximales, medios y distales no se corresponden con las obtenidas experimentalmente en medios con alta concentración de magnesio, ni tampoco con las descritas como debidas a “factores de desequilibrio” o “fuerzas impulsoras”. Las morfologías de los cristales calcíticos (excepto algunos cementos) están frecuentemente elongadas en la dirección del eje *c* cristalográfico, lo cual sí podría ser consecuencia de la incorporación de cationes divalentes como el magnesio (Fernández-Díaz et al., 1996, 2006). Todo esto sugiere que: (i) la precipitación de calcita se habría producido en condiciones de menor desequilibrio químico que la precipitación de aragonito; (ii) las morfologías desarrolladas por la calcita en todos los depósitos del barranco reflejan concentraciones moderadas de  $Mg^{2+}$  y relaciones Mg/Ca no muy altas (Fernández-Díaz et al., 1996).

### **5.3.3. Composición química y su relación con los procesos de precipitación y la mineralogía de los depósitos**

El manganeso y el hierro se incorporan al aragonito en proporciones muy bajas,

como muestran los análisis de cátodoluminiscencia y de microsonda electrónica. Estos elementos son incompatibles con la estructura del aragonito, es decir, tienden a permanecer en la solución en mayor medida en lugar de incorporarse al sólido que precipita a partir de ella (Rimstidt et al., 1998). Sin embargo, la proporción en la que es incorporado en el mineral es dependiente de la tasa de precipitación, de forma que los valores teóricamente esperados pueden verse modificados en la práctica (Tesoriero y Pankow, 1996; Rimstidt et al., 1998). Por otro lado, elementos compatibles con la estructura del aragonito como son el estroncio y el bario, no parecen entrar en este en proporciones altas ni de forma constante. Los datos de microsonda indican que estos cationes aparecen en ocasiones en el aragonito y en otras no. Todo esto sugiere que el aragonito precipitó fuera del equilibrio, incorporando menos cationes compatibles y más incompatibles de los esperados (Rimstidt et al., 1998).

Por otro lado, tanto el hierro como el manganeso divalentes presentan coeficientes de distribución superiores a 1, por lo que serían elementos compatibles con la estructura de la calcita (Tesoriero y Pankow, 1996; Rimstidt et al., 1998). Los datos de SEM-EDS y SEM-CL muestran una disminución en el contenido de manganeso, desde los depósitos proximales (con altas respuestas en todos los casos analizados a la luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$ ) a los depósitos distales, donde solo algunos análisis muestran una luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$  de muy poca intensidad. Esta disminución podría deberse a: (i) se agota (casi) totalmente el manganeso por su coprecipitación en calcita y óxidos/oxi-hidróxidos en los depósitos proximales y medios; y/o, (ii) se agota (casi) totalmente el Mn divalente, debido a su oxidación por un incremento en Eh desde los depósitos proximales a los distales. El primer punto ocurre de forma evidente, en el sentido de que proporciones relativamente altas de manganeso son retiradas por precipitación mineral. En cuanto al segundo punto, se observa que solo en ocasiones había  $\text{Mn}^{2+}$  disponible para su incorporación en la calcita de los depósitos distales. Esto sugiere que las condiciones apropiadas de Eh en los puntos distales del sistema podían ocurrir eventualmente (aunque el manganeso llegara a concentraciones bajas). Además, implicaría que no hubo aportes de agua desde manantiales en los depósitos distales. Por tanto, sí parece que el Eh pudo aumentar distalmente al manantial, probablemente no lo suficiente como para dar un contraste fuerte entre depósitos proximales y medios, pero sí entre estos y los distales. Estos incrementos en el Eh de proximal a distal se han descrito en sistemas activos de manantial, acompañados frecuentemente de ligeros incrementos en el pH (Kele et al., 2011).

La formación de óxidos y oxi-hidróxidos en los depósitos proximales y, en menor medida, en los medios, entronca con el problema del Eh (pH) del agua.



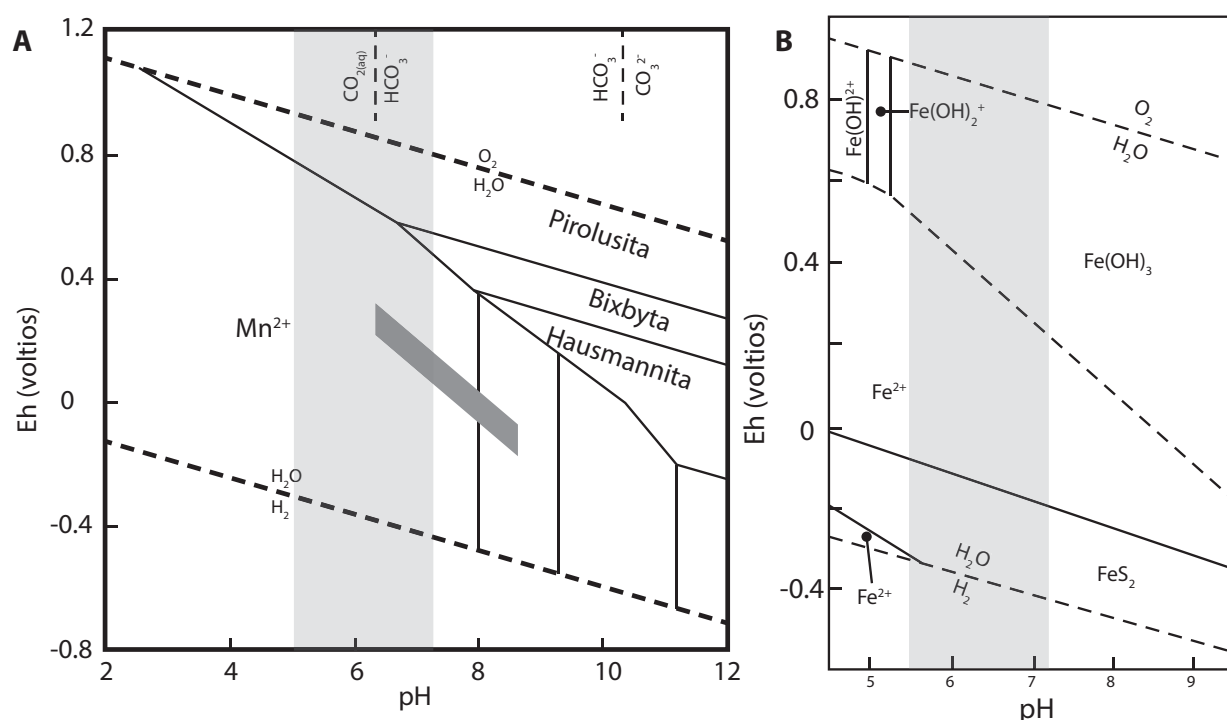


Figura 5.12. Gráficas de Eh-pH para: A. El manganeso, y B. El hierro, obtenidas a 25 °C (Modificado de Barnaby y Rimstidt, 1989 y Loges et al., 2012). La zona sombreada vertical en ambas gráficas representa el rango de pH habitual de las aguas subterráneas canarias. La franja gris oscura de la gráfica de manganeso representa la posición de las calcitas con luminiscencia activada por manganeso de Barnaby y Rimstidt, (1989).

El manganeso tiende a permanecer como  $\text{Mn}^{2+}$  para un rango amplio de Eh y pH (Barnaby y Rimstidt, 1989; Loges et al., 2012), mientras que el  $\text{Fe}^{2+}$  aparece en un rango más restringido de Eh-pH (Figura 5.12A y B). En el caso de Azuaje, la calcita contiene  $\text{Mn}^{2+}$  suficiente como para activar la luminiscencia, así como  $\text{Fe}^{2+}$ , aunque este último, en general en una proporción menor, lo suficientemente baja como para no sofocar la luminiscencia activada por el manganeso. Por lo tanto, las condiciones de Eh (y pH) debían permitir la existencia de ambas especies reducidas. Por otro lado, en estos depósitos aparecen óxidos y oxi-hidróxidos tanto de hierro como de manganeso. La presencia de estas fases involucra la oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  bien mediante cambios en el Eh (y/o pH), o bien a través de la intervención microbiana como por otra parte sugieren las texturas en muchos casos. Asumiendo que la oxidación se produce de forma inorgánica, el rango de valores de Eh-pH del hierro se encontraría cerca del límite entre los campos de estabilidad del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 5.12B).

En la Figura 5.12 se han señalado con una banda vertical de color gris el rango de pH de las aguas subterráneas de la zona. En la Figura 5.12A se ha señalado el campo de Eh-pH para el cual la calcita presenta luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$  (Barnaby y Rimstidt, 1989). Considerando este modelo de luminiscencia activada por  $\text{Mn}^{2+}$  de la calcita en

función de Eh-pH y teniendo en cuenta el rango típico de pH de las aguas subterráneas de la zona (Fig. 5.12A), la calcita sería luminiscente para el rango de Eh de 0.15 a 0.30 V, a  $6.2 < \text{pH} < 7.2$  (Barnaby y Rimstidt, 1989). Asumiendo que estas condiciones son próximas a las reales, se requerirían fuertes cambios en Eh y/o pH para la oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  y la precipitación de oxi-hidróxidos de manganeso (Barnaby y Rimstidt, 1989; Loges et al., 2012).

En consecuencia, las condiciones de Eh serían las mismas para ambos pares redox, como es propio de soluciones en equilibrio termodinámico (Drever, 1997). La oxidación microbiana habría tenido un papel fundamental en la oxidación del manganeso, y podría haber contribuido a la del hierro, como sugieren las texturas de dichas fases minerales (Chafetz et al., 1998; Tebo et al., 2004; García del Cura et al., 2008; Guido et al., 2016; Bohu et al., 2016).

No obstante, aunque la solución anterior parece la más sencilla, podría darse la situación de que no hubiera condiciones de equilibrio, por lo que el Eh de cada par redox podría ser diferente, y habría que conocer todos los pares redox presentes en la solución para estimar el Eh (Drever, 1997). Esto podría implicar que cada par redox tuviera unos valores diferentes de Eh, y en consecuencia se pueden dar varias situaciones posibles: que el Eh del par redox  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  fuera mayor que el del par redox  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , ambos con valores de Eh-pH próximos a los respectivos límites entre campos de estabilidad, o el caso contrario, en el que el Eh del par redox  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  fuera menor que el del par redox  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ , situación en la cual el papel microbiano podría ser mucho más importante e incluso imprescindible.

La formación de óxidos, como es el caso del hematites, han sido interpretados como debidos a cambios (diagenéticos) minerales por reducción de oxi-hidróxidos de Fe (goethita) o Mn (manganita) previos (García del Cura et al., 2008), por lo que no han sido considerados en los diagramas de Eh-pH.

Por tanto, parece que a escala de afloramiento las bacterias oxidantes podrían haber tenido un papel importante, mientras que a escala del sistema completo, es decir de proximal a distal, el incremento en Eh (y pH) podría haber controlado la presencia de determinados elementos y su incorporación en las diferentes fases minerales.

Un factor limitante para la incorporación de Mg a la calcita es la velocidad de deshidroxilación (pérdida del grupo OH) en relación con la tasa de precipitación (Fernández-Díaz et al., 1996; Tesoriero y Pankow, 1996; Rimstidt et al., 1998). Esta tasa de pérdida del grupo OH tiende a disminuir con el aumento del pH, dificultando la incorporación de Mg en la calcita. Solo a tasas de precipitación lo suficientemente lentas se podría

incorporar Mg en la calcita. Las posiciones de los picos principales de calcita de los diagramas de DRX muestran que, aparentemente, los contenidos en  $Mg^{2+}$  de esta serían similares a lo largo de los depósitos del barranco. Pero en los depósitos proximales y medios se incorporan además cantidades más altas de otros cationes como el Mn o el Fe. Dichos cationes presentes en poca proporción, pueden provocar un efecto similar al del  $Mg^{2+}$ , desplazando el pico principal hacia la derecha (valores más bajos de  $2\theta$ ) conforme se incrementa el contenido en cationes de radio iónico inferior al del  $Ca^{2+}$ . Esto podría sugerir que los contenidos en  $Mg^{2+}$  de las calcitas de depósitos distales podrían ser ligeramente superiores a los de las calcitas de los depósitos proximales y medios. En consecuencia, la velocidad de precipitación de calcita era más baja en los depósitos distales, permitiendo la des-hidroxilación (aun cuando esta podría ser algo más lenta por un ligero aumento del pH distalmente), y por tanto la entrada de más magnesio (Fernández-Díaz et al., 1996; Tesoriero y Pankow, 1996; Rimstidt et al., 1998). El efecto de inhibición del magnesio en la precipitación de calcita sería más fácilmente superable si se considera un incremento en pH en los depósitos distales relativo a los proximales y medios.

#### **5.4. Conclusiones parciales del capítulo**

En los depósitos carbonáticos del Barranco de Azuaje predominan el aragonito y las mezclas de aragonito-calcita en depósitos proximales y medios y solo calcita en los distales. El contenido en filosilicatos y minerales detríticos es variable, siendo comúnmente inferior al 5 %, pero pudiendo alcanzar valores más elevados que superen incluso el 15 %. Son comunes los óxidos y oxi-hidróxidos, tanto de manganeso como de hierro.

La formación de aragonito estaría relacionada con fuertes sobresaturaciones provocadas por desgasificación brusca de  $CO_2$  y favorecida por el efecto de inhibición del Mg sobre la precipitación de calcita. La formación de calcita implica condiciones de menor desequilibrio químico que en el caso del aragonito.

Las morfologías cristalinas observadas en los carbonatos estudiados sugieren que el crecimiento cristalino se produjo a altas tasas y con participación de proporciones altas de Mg disuelto y otros cationes divalentes, en condiciones de (fuerte) desequilibrio químico.

La formación de oxi-hidróxidos de Mn y de Fe se produjo, muy probablemente, a través de (o con intervención de) oxidación bacteriana. Por el contrario, la formación de

óxidos pudo deberse a modificaciones en ambiente diagenético de los oxi-hidróxidos correspondientes.

El agua presentaba concentraciones relativamente importantes de Mg, Ca, Mn, Fe, Na y Si principalmente. Se observa la presencia de otros elementos, incorporados a los depósitos de forma muy minoritaria, como S, Cl, K.

Las correlaciones altas entre los contenidos de los distintos cationes en los carbonatos analizados se observan únicamente en las mezclas de aragonito y calcita, y por tanto se deben a un efecto mineralógico. Las muestras (casi exclusivamente) calcíticas o aragoníticas muestran en general correlaciones muy bajas entre las proporciones de los distintos elementos menores presentes en ellas. Esto se debería a variaciones en la tasa de precipitación y a que la química de las aguas naturales no es constante en el tiempo.

Se observan distintas tendencias de variación a lo largo del sistema, desde depósitos proximales a distales:

1. Incremento en pH y Eh,
2. Disminución de la tasa de precipitación,
3. Disminución del desequilibrio químico,
4. Disminución del tamaño cristalino,
5. Disminución de los contenidos en Mn y Fe de los carbonatos (y del agua),
6. Posible incremento en contenido en Mg de la calcita,
7. Cambio en las morfologías cristalinas y cambio en la mineralogía desde aragonítica y aragonítica-calcítica a exclusivamente calcítica.

Estas tendencias de variación en mineralogía, geoquímica y morfología cristalina, son el reflejo de las variaciones en las condiciones de precipitación.



## 6. Geoquímica isotópica

### 6.1. Introducción

#### 6.1.1. $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$

El análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno en carbonatos es una técnica muy frecuentemente utilizada en geología sedimentaria. Las relaciones isotópicas de los carbonatos se expresan mediante la notación  $\delta$  en tanto por mil (‰), en relación a un estándar internacional conocido como V-PDB (*Vienna Pee Dee Belemnites*). De esta forma, las relaciones  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de distintos depósitos sedimentarios pueden ser comparadas entre sí.

Los carbonatos continentales presentan, en general, valores ligeramente negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$ , mientras que los carbonatos marinos presentan valores entre ligeramente negativos y ligeramente positivos en ambas relaciones isotópicas (Mook, 2000; Hoefs, 2009; Deocampo, 2010). Las tobas encajan bien en las señales isotópicas de los carbonatos continentales, es decir, en general presentan valores negativos de carbono y oxígeno. Por otro lado, los travertinos también presentan valores de  $\delta^{18}\text{O}$  negativos, pero los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  son típicamente positivos (Ford y Pedley, 1996; Jones y Renaut, 2010; Capezzuoli et al., 2014).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de travertinos y tobas tienen una relación directa con la señal isotópica de las aguas subterráneas a partir de las cuales se forman estos carbonatos. Dicha relación tiene una expresión matemática que es función de la temperatura (como se verá en el Capítulo 8). La señal isotópica del oxígeno de las aguas subterráneas presenta a su vez valores similares a los del agua de lluvia en la zona de recarga, siempre y cuando las relaciones agua/roca del acuífero sean muy bajas (Mook, 2000; Pirajno, 2009; Ferronsky y Polyakov, 2012). Si la relación agua/roca se aproxima a 1, la reacción del agua subterránea con las rocas del acuífero puede ser tan intensa que la incorporación de  $\delta^{18}\text{O}$  de los minerales que componen las rocas puede cambiar la composición isotópica de oxígeno del agua. Este fenómeno se conoce como cambio isotópico (*isotopic shift*) (Pirajno, 2009; Ferronsky y Polyakov, 2012).

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en tobas y travertinos dependen de la señal isotópica del carbono inorgánico disuelto (DIC, *dissolved inorganic carbon*) en el agua, así como de la especiación de este DIC en función del pH y de la temperatura (Drever, 1988; Mook, 2000;

Ferronsky y Polyakov, 2012). La señal isotópica del DIC se encuentra a su vez controlada por la señal isotópica de la fuente del carbono. El carbono disuelto en el agua puede proceder de la disolución del  $\text{CO}_2$  de suelos, que presenta valores en el rango de -15 a -30 ‰ V-PDB, o bien de la disolución de carbonatos marinos previos cuyos valores varían aproximadamente de -3 a +7 ‰ V-PDB, o en el rango de -8 a -2 ‰ V-PDB si el origen del  $\text{CO}_2$  es “profundo” (volcánico, tectónico) (Custodio et al., 1987; Mook, 2000; Custodio, 2004; Minissale, 2004; Mackenzie y Lerman, 2006). No obstante el problema es en realidad más complicado, ya que pueden tener lugar distintos procesos físico-químicos (disolución, precipitación, cambios en pH, Eh, temperatura, etc.), durante los cuales se producen distintos fraccionamientos isotópicos. Más aún, el carbono inorgánico disuelto en un agua determinada puede proceder de varias fuentes distintas. Una situación común es que, por ejemplo, el agua se infiltre en el subsuelo atravesando primero suelos de los cuales disuelve  $\text{CO}_2$  y pase al acuífero habiéndose acidificado y disolviendo rocas carbonáticas marinas. En una situación de este tipo, la señal isotópica tendrá un valor generalmente proporcional a la cantidad de carbono de uno y otro origen (Andrews, 2006; Kele et al., 2011).

La precipitación de  $\text{CaCO}_3$  se produce a partir del DIC y por tanto la señal isotópica del sólido precipitado estará controlada por la señal isotópica de la especie dominante a pH y temperatura determinados (Drever, 1997; Mook, 2000). Para un pH y una temperatura determinados, existe una relación isotópica entre las distintas especies del DIC y el  $\text{CaCO}_3$ . Esto se debe a que al producirse la especiación se produce también un fraccionamiento en ambos isótopos. De esta forma, a temperatura y pH determinados y constantes, en condiciones de equilibrio isotópico, se tiene que  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{aq})}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} < \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$  y que  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} < \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} < \delta^{18}\text{O}_{\text{HCO}_3^-} < \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_{2(\text{aq})}}$  (Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Mackenzie y Lerman, 2006). No obstante las situaciones de equilibrio no son frecuentes y menos aún en sistemas carbonáticos de manantial y fluviales donde dominan procesos cinéticos tales como la desgasificación de  $\text{CO}_2$  en sistema abierto, o la precipitación de carbonato cálcico (en general, pero particularmente a altas tasas de crecimiento cristalino) (Drever, 1997; Mook, 2000; Hoefs, 2009; Ferronsky y Polyakov, 2012). Una elevada tasa de precipitación de carbonato cálcico puede producir una situación en la cual los isótopos de carbono y oxígeno del  $\text{HCO}_3^-$  no tienen tiempo suficiente para fraccionarse y formar calcita, de manera que el fraccionamiento isotópico entre ambas especies tiende a ser cero, es decir, el precipitado tiende a tener la misma señal isotópica del bicarbonato (Mickler et al., 2004; Kele et al., 2011). Otra situación que produce fraccionamiento cinético de los isótopos del DIC y el  $\text{CaCO}_3$  es la desgasificación (brusca) de  $\text{CO}_2$ . Esta pérdida de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  provoca el desequilibrio entre las especies del DIC, la precipitación de carbonato cálcico y el posterior reequilibrio del sistema. Tras haber perdido  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , que es la especie con

la señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  más baja, el DIC queda enriquecido en el isótopo pesado, de forma que al volver a equilibrarse el sistema, todas las especies quedan enriquecidas en el isótopo pesado ( $\delta^{13}\text{C}$  aumenta). Este proceso, conocido como “destilación Rayleigh”, repetido varias veces genera  $\text{CaCO}_3$  progresivamente más pesados en carbono (Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Ferronsky y Polyakov, 2012). La situación para el oxígeno es más compleja en un proceso de “destilación Rayleigh”. El problema es que las especies del DIC se pueden reequilibrar con la fuente (en comparación) ilimitada de oxígeno más ligero del agua en el que están disueltas, al contrario de lo que sucede con el carbono (Halas y Wolacewicz, 1982; Kim y O’Neil, 1997; Zeebe, 2007, 2014; Myrntinen et al., 2012). En función de que se produzca o no el reequilibrio entre las especies del DIC y, sobre todo, entre el DIC y el agua, el  $\delta^{18}\text{O}$  presentará un comportamiento u otro en un proceso del tipo *destilación Rayleigh*.

Otros procesos como la evaporación, o la retirada de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  debida a la fotosíntesis pueden llevar a la precipitación de carbonatos más pesados de lo que teóricamente se esperaría, principal pero no exclusivamente en  $\delta^{18}\text{O}$  (Cappa et al., 2003; Dietzel et al., 2009; Kele et al., 2011; Watkins et al., 2013, 2014).

La actuación de uno o de varios procesos que generan fraccionamientos cinéticos y/o de no equilibrio dan lugar a diferentes comportamientos del isótopo de oxígeno con respecto al de carbono. En ocasiones se pueden observar variaciones conjuntas en el mismo sentido, o en sentidos opuestos, o bien pueden no mostrar una relación aparente sugiriendo independencia entre las señales de uno y otro (Drever, 1997; Mook, 2000; Hoefs, 2009; Ferronsky y Polyakov, 2012; Zeebe, 2007, 2014).

### 6.1.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

El estroncio es un elemento con un radio iónico similar al del Ca, lo cual le permite sustituir a este, en pequeñas proporciones, en la estructura de los carbonatos (Deocampo, 2010). El  $^{87}\text{Sr}$  es un isótopo radiogénico producido por la desintegración de  $^{87}\text{Rb}$ . En consecuencia, la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varía con el tiempo, conforme se produce más  $^{87}\text{Sr}$ . No obstante, la vida media del  $^{87}\text{Rb}$  es de  $47\text{-}52 \times 10^9$  años, lo cual hace que la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sea constante para largos períodos de tiempo (Dickin, 1995; Deocampo, 2010). Otra característica de los isótopos de estroncio es que debido a su masa relativamente alta, y a la poca diferencia de masa entre sus isótopos con respecto del total, estos apenas se fraccionan (Deocampo, 2010; Crowley et al., 2015; Flockhardt et al., 2015). Estas características permiten utilizar el  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del carbonato como indicador del  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  del agua, que a su vez indica el  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las rocas que están siendo meteorizadas en la

zona de recarga del acuífero (Deocampo, 2010), o de la alteración de rocas volcánicas en el acuífero (Johnson y DePaolo, 1997; Gysi y Stefánsson, 2012; Rosenbauer et al., 2012). Debido a su bajo fraccionamiento es posible comparar los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de distinto origen (carbonatos, rocas volcánicas, agua, etc.).

## **6.2. Resultados e interpretación**

### **6.2.1. $\delta^{18}\text{O}$**

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  (V-PDB) para el conjunto de los depósitos del barranco de Azuaje (Tabla 6.1) varían entre -2.08 y -11.55 ‰, con un promedio de -5.72 ‰.

Los depósitos proximales presentan un rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  casi tan amplio como el de la totalidad de los depósitos (Tabla 6.1). Los valores varían entre -2.15 y -11.48 ‰, con un promedio de -5.48 ‰. Por afloramientos, El Pozo y El Merendero presentan un rango pequeño de valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , -2.25 a -6.12 ‰ y -2.15 a -4.15 ‰, respectivamente. El Merendero y El Pozo, por este orden, presentan los valores promedio de  $\delta^{18}\text{O}$  más altos de todos los depósitos del barranco. Por el contrario, el afloramiento 3 presenta un rango más amplio de  $\delta^{18}\text{O}$ , comprendido entre -5.39 y -11.48 ‰ (Tablas 6.1 y 6.2).

Los depósitos medios presentan también un rango amplio de valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , entre -2.08 y -10.41 ‰, con un promedio de -5.86 ‰ (Tabla 6.1). Por afloramientos, el  $\delta^{18}\text{O}$  del afloramiento 2 varía entre -5.31 y -10.41 ‰ (promedio de -7.68 ‰). El afloramiento 1 presenta un rango de  $\delta^{18}\text{O}$  de -2.08 a -8.65 ‰ (promedio de -4.97 ‰). El afloramiento de La Presilla presenta un  $\delta^{18}\text{O}$  comprendido entre -4.02 y -6.50 ‰, con un promedio de -5.54 ‰.

Los depósitos distales presentan un rango de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendido entre -4.44 y -5.33 ‰, con un promedio de -4.95 ‰ (Tabla 6.1). El afloramiento de El Horno muestra una menor variabilidad, con valores de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendidos entre -4.81 y -5.33 ‰, con un promedio de -5.04 ‰. Por tanto, los valores máximos de  $\delta^{18}\text{O}$  de los depósitos distales quedarían en los afloramientos situados aguas arriba de El Horno (Tablas 6.1 y 6.2).

### **6.2.2. $\delta^{13}\text{C}$**

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (V-PDB) para el conjunto del sistema (Tabla 6.1) se encuentran comprendidos entre +3.60 y +14.32 ‰, con un promedio de +6.96 ‰. El rango de variación de  $\delta^{13}\text{C}$  es 1.13 veces mayor que el de  $\delta^{18}\text{O}$ .



| $\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB) |       |        |          |        |           |
|--------------------------------|-------|--------|----------|--------|-----------|
| DEPÓSITOS                      | RANGO | MÁXIMO | PROMEDIO | MÍNIMO | DESV ESTD |
| TODO                           | 9.47  | -2.08  | -5.72    | -11.55 | 2.296     |
| PROXIMALES                     | 9.40  | -2.15  | -5.83    | -11.55 | 2.771     |
| PROXIMALESsin3                 | 3.97  | -2.15  | -3.97    | -6.12  | 0.968     |
| MEDIOS                         | 8.33  | -2.08  | -5.86    | -10.41 | 1.948     |
| MEDIOSsin2                     | 6.58  | -2.08  | -5.26    | -8.65  | 1.683     |
| DISTALES                       | 0.90  | -4.44  | -4.95    | -5.33  | 0.278     |
| AFLORAMIENTOS                  |       |        |          |        |           |
| EL POZO                        | 3.87  | -2.25  | -4.29    | -6.12  | 0.944     |
| AFL. 3                         | 6.09  | -5.39  | -9.27    | -11.48 | 1.832     |
| EL MERENDERO                   | 2.00  | -2.15  | -3.29    | -4.15  | 0.625     |
| AFL. 2                         | 5.09  | -5.31  | -7.68    | -10.41 | 1.569     |
| AFL. 1                         | 6.58  | -2.08  | -4.97    | -8.65  | 2.295     |
| LA PRESILLA                    | 2.49  | -4.02  | -5.54    | -6.50  | 0.695     |
| EL HORNO                       | 0.52  | -4.81  | -5.04    | -5.33  | 0.156     |

| $\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB) |       |        |          |        |           |
|--------------------------------|-------|--------|----------|--------|-----------|
| DEPÓSITOS                      | RANGO | MÁXIMO | PROMEDIO | MÍNIMO | DESV ESTD |
| TODO                           | 10.72 | 14.32  | 6.96     | 3.60   | 2.216     |
| PROXIMALES                     | 10.54 | 14.32  | 7.25     | 3.78   | 2.474     |
| PROXIMALESsin3                 | 9.05  | 14.32  | 8.65     | 5.27   | 2.085     |
| MEDIOS                         | 6.42  | 10.78  | 7.51     | 4.36   | 1.568     |
| MEDIOS sin afl2                | 6.82  | 10.78  | 7.78     | 3.96   | 1.621     |
| DISTALES                       | 2.51  | 6.11   | 4.66     | 3.60   | 0.832     |
| AFLORAMIENTOS                  |       |        |          |        |           |
| EL POZO                        | 6.57  | 12.97  | 8.23     | 6.40   | 1.650     |
| AFL. 3                         | 2.13  | 5.91   | 4.77     | 3.78   | 0.768     |
| EL MERENDERO                   | 9.05  | 14.32  | 9.54     | 5.27   | 2.711     |
| AFL. 2                         | 3.22  | 7.58   | 6.13     | 4.36   | 1.036     |
| AFL. 1                         | 6.82  | 10.78  | 8.19     | 3.96   | 2.109     |
| LA PRESILLA                    | 3.16  | 9.67   | 7.37     | 6.51   | 0.825     |
| EL HORNO                       | 1.62  | 5.22   | 4.29     | 3.60   | 0.532     |

Tabla 6.1. Resumen de los datos de isótopos de carbono y oxígeno de los carbonatos del barranco de Azuaje, por afloramientos y depósitos.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los depósitos proximales están comprendidos entre +14.32 y +3.78 ‰. Si no se considera el afloramiento 3, el  $\delta^{18}\text{O}$  varía entre -2.15 y -6.12 ‰ (promedio de -3.97 ‰) y  $\delta^{13}\text{C}$  varía entre +14.32 y +5.27 ‰ (promedio de +8.65 ‰) (Tablas 6.1 y 6.2). El Pozo muestra un rango de  $\delta^{13}\text{C}$  menor y una media superior a la del conjunto de los depósitos proximales (+12.97 a +6.40 ‰, promedio de +8.23 ‰). El Merendero presenta un rango de  $\delta^{13}\text{C}$  muy amplio, con los valores máximo y promedio más altos de todos los depósitos del barranco (+14.32 a +5.27 ‰, promedio de +9.54 ‰). Por el contrario, el afloramiento 3 presenta un rango pequeño de valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , entre +5.91 y +3.78 ‰, con un promedio de +4.47 ‰ (Tablas 6.1 y 6.2).

El rango de  $\delta^{13}\text{C}$  varía entre +10.78 y +3.96 ‰, con un promedio de +7.37 ‰ (Tabla 6.1). Por afloramientos, el  $\delta^{13}\text{C}$  del afloramiento 2 varía entre +7.58 y +4.36 ‰ (promedio de +6.13 ‰). El afloramiento 1 presenta un rango de  $\delta^{13}\text{C}$  de +10.78 a +3.96 ‰ (promedio de +8.19 ‰). El afloramiento de La Presilla presenta un  $\delta^{13}\text{C}$  entre +9.67 y +6.51 ‰. Ambos afloramientos muestran el mismo promedio de  $\delta^{13}\text{C}$ , que además coincide con el del conjunto de los depósitos medios.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los depósitos distales varían entre +6.11 y +3.60 ‰, con un promedio de +4.66 ‰ (Tabla 6.1). El afloramiento de El Horno muestra una menor variabilidad, con valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de entre +5.22 y +3.60 ‰, con un promedio de +4.29 ‰. Por tanto, los valores máximos de  $\delta^{13}\text{C}$  de los depósitos distales quedarían en los afloramientos situados aguas arriba de El Horno (Tablas 6.1 y 6.2).

### 6.2.3. Correlación entre $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$

La correlación entre  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  es positiva en todos los casos (Fig. 6.1). Para la totalidad de los análisis se ha obtenido un  $R^2$  de 0.4762 (Fig. 6.1A).

Los depósitos proximales presentan un  $R^2$  de 0.6804 (Fig. 6.1B), mientras que por afloramientos son de 0.6267 (El Pozo), 0.4783 (afloramiento 3) y 0.823 (El merendero) (Fig. 6.1C-E). Los depósitos medios presentan un  $R^2$  de 0.6886 (Fig. 6.1F), siendo, por afloramientos, de 0.6938 para el afloramiento 2, de 0.59 para el afloramiento 1 y de 0.7559 para La Presilla (Fig. 6.1G-I). Los depósitos distales presentan un  $R^2$  de 0.5622, que disminuye hasta 0.1686 para El Horno (Fig. 6.1J, K).

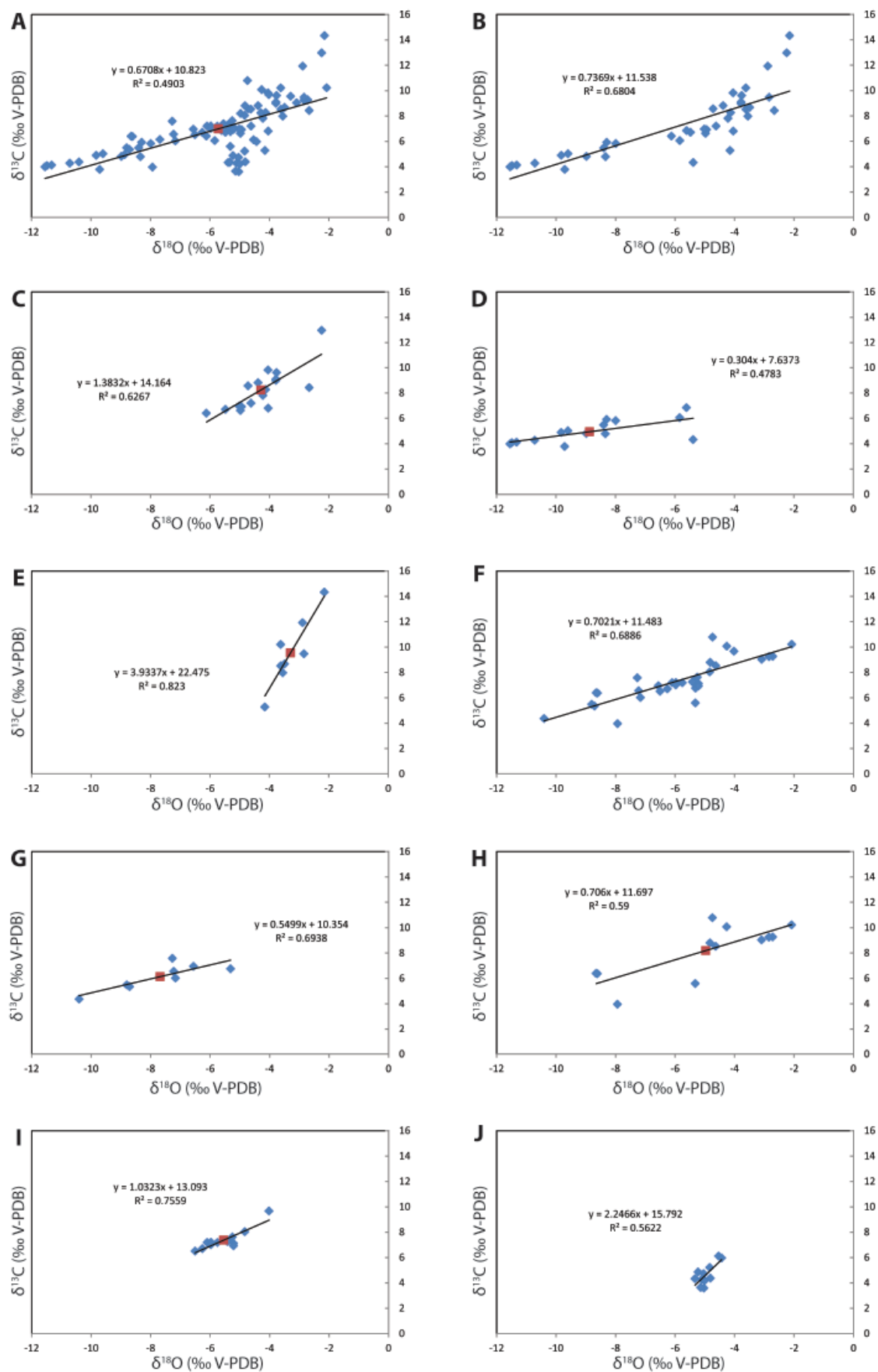
Si se consideran conjuntamente los depósitos proximales y medios (Fig. 6.1L), se obtiene un  $R^2$  de 0.6812. Considerando de forma conjunta los depósitos medios y distales (fluviales) se obtiene un  $R^2$  de 0.218 (Fig. 6.1M). Es notable la correlación entre el afloramiento proximal 3 y los afloramientos medios 2 y 1 ( $R^2 = 0.717$ ), situados inmediatamente aguas abajo de la posición del primero (Fig. 6.1N).

### 6.2.4. Interpretación de los resultados $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  encontrados en los depósitos carbonáticos del Barranco de Azuaje son similares a los descritos en travertinos, tobas y otros depósitos carbonáticos formados en contexto continental (Ford y Pedley, 1996; Deocampo, 2010). No obstante, el rango de variación de estos es muy superior al generalmente descrito para depósitos de este tipo (Pentecost, 2005), lo cual sugiere que, o bien cada manantial estaba alimentado por

Tabla 6.2. Valores isotópicos de carbono y oxígeno.

| PROXIMALES   |          |                                |                                | MEDIOS       |          |                                |                                | DISTALES     |          |                                |                                |
|--------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| Afloramiento | Muestra  | $\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB) | Afloramiento | Muestra  | $\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB) | Afloramiento | Muestra  | $\delta^{13}\text{C}$ (‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰V-PDB) |
| POZO         | POZ-1A   | 8.27                           | -4.13                          | 2            | AZU2-1A  | 6.95                           | -6.56                          | MURO         | MUR-1    | 6.11                           | -4.53                          |
|              | POZ-1B   | 8.99                           | -3.79                          |              | AZU2-4A  | 6.55                           | -7.22                          |              | MUR-2    | 4.87                           | -5.23                          |
|              | POZ-2A   | 9.08                           | -3.78                          |              | AZU2-4B  | 4.36                           | -10.41                         |              | BUG-1    | 5.97                           | -4.44                          |
|              | POZ-2B   | 9.61                           | -3.76                          |              | AZ-8     | 5.48                           | -8.80                          |              | HOR-1    | 5.22                           | -4.83                          |
|              | POZ-3    | 12.97                          | -2.25                          |              | AZ-9     | 6.75                           | -5.31                          |              | HOR-2    | 4.72                           | -5.04                          |
|              | POZ-6A   | 6.80                           | -4.04                          | 1            | AZ-10    | 6.02                           | -7.16                          | BUGANVILLAS  | HOR-6    | 4.27                           | -5.10                          |
|              | POZ-6B   | 7.80                           | -4.22                          |              | AZ-13    | 7.58                           | -7.27                          |              | HOR-10   | 4.19                           | -5.00                          |
|              | POZ-7A   | 6.92                           | -4.94                          |              | AZ-15    | 5.35                           | -8.71                          |              | HOR-11   | 3.60                           | -5.03                          |
|              | POZ-10A  | 8.56                           | -4.72                          |              | PROMEDIO | 6.13                           | -7.68                          |              | HOR-12   | 3.64                           | -5.14                          |
|              | POZ-10B  | 9.81                           | -4.05                          |              | AZU1-1A  | 6.37                           | -8.61                          |              | HOR-13   | 4.38                           | -4.81                          |
| 3            | POZ-11   | 8.81                           | -4.38                          | PRESILLA     | AZU1-1B  | 6.39                           | -8.65                          | HORNO        | HOR-19   | 4.33                           | -5.33                          |
|              | POZ-12   | 8.42                           | -2.66                          |              | AZ-1A    | 9.03                           | -3.09                          |              | PROMEDIO | 4.29                           | -5.04                          |
|              | POZ-16   | 6.62                           | -4.98                          |              | AZ-1B    | 9.26                           | -2.71                          |              |          |                                |                                |
|              | POZ-17A  | 6.96                           | -5.02                          |              | AZ-1C    | 9.24                           | -2.84                          |              |          |                                |                                |
|              | POZ-17B  | 7.20                           | -4.62                          |              | AZ-2     | 10.22                          | -2.08                          |              |          |                                |                                |
|              | POZ-18   | 6.70                           | -5.48                          |              | AZ-3     | 10.78                          | -4.74                          |              |          |                                |                                |
|              | C.GR.    | 6.40                           | -6.12                          |              | AZ-4A    | 8.79                           | -4.82                          |              |          |                                |                                |
|              | PROMEDIO | 8.23                           | -4.29                          |              | AZ-4B    | 10.06                          | -4.26                          |              |          |                                |                                |
|              | AZ-16    | 4.12                           | -11.32                         |              | AZ-5     | 8.53                           | -4.63                          |              |          |                                |                                |
|              | AZ-17    | 4.32                           | -5.39                          |              | AZ-6A    | 5.59                           | -5.32                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-1   | 3.78                           | -9.71                          |              | AZ-6B    | 3.96                           | -7.93                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-4   | 4.07                           | -11.48                         |              | PROMEDIO | 8.19                           | -4.97                          |              |          |                                |                                |
| MERENDERO    | AZU5-6A  | 5.02                           | -9.60                          | PRESILLA     | PRE-1    | 9.67                           | -4.02                          | PRE-10A      |          |                                |                                |
|              | AZU5-6B  | 4.88                           | -9.83                          |              | PRE-2A   | 8.04                           | -4.83                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-6C  | 4.27                           | -10.71                         |              | PRE-2B   | 7.12                           | -5.21                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-7A  | 5.82                           | -7.99                          |              | PRE-3A   | 7.19                           | -6.10                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-7B  | 5.47                           | -8.40                          |              | PRE-3B   | 6.70                           | -6.26                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU5-8   | 5.91                           | -8.30                          |              | PRE-4A   | 7.21                           | -5.97                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU6-1   | 6.05                           | -5.84                          |              | PRE-4B   | 7.01                           | -5.98                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU6-4   | 4.80                           | -8.98                          |              | PRE-5    | 7.19                           | -5.75                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU6-7A  | 6.84                           | -5.61                          |              | PRE-6    | 6.93                           | -5.21                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU6-7B  | 3.98                           | -11.55                         |              | PRE-7    | 7.26                           | -5.41                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU6-8   | 4.78                           | -8.34                          |              | PRE-9    | 7.62                           | -5.25                          |              |          |                                |                                |
|              | PROMEDIO | 4.94                           | -8.87                          |              | PRE-10A  | 6.51                           | -6.50                          |              |          |                                |                                |
|              | AZU-1    | 9.47                           | -2.84                          | MERENDERO    | PROMEDIO | 7.37                           | -5.54                          |              |          |                                |                                |
| 3            | AZU-2A   | 14.32                          | -2.15                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-2B   | 10.20                          | -3.62                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-3    | 8.51                           | -3.61                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-4    | 7.97                           | -3.55                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-6A   | 8.66                           | -3.49                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-6B   | 11.92                          | -2.88                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | AZU-8    | 5.27                           | -4.15                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |
|              | PROMEDIO | 9.54                           | -3.29                          |              |          |                                |                                |              |          |                                |                                |





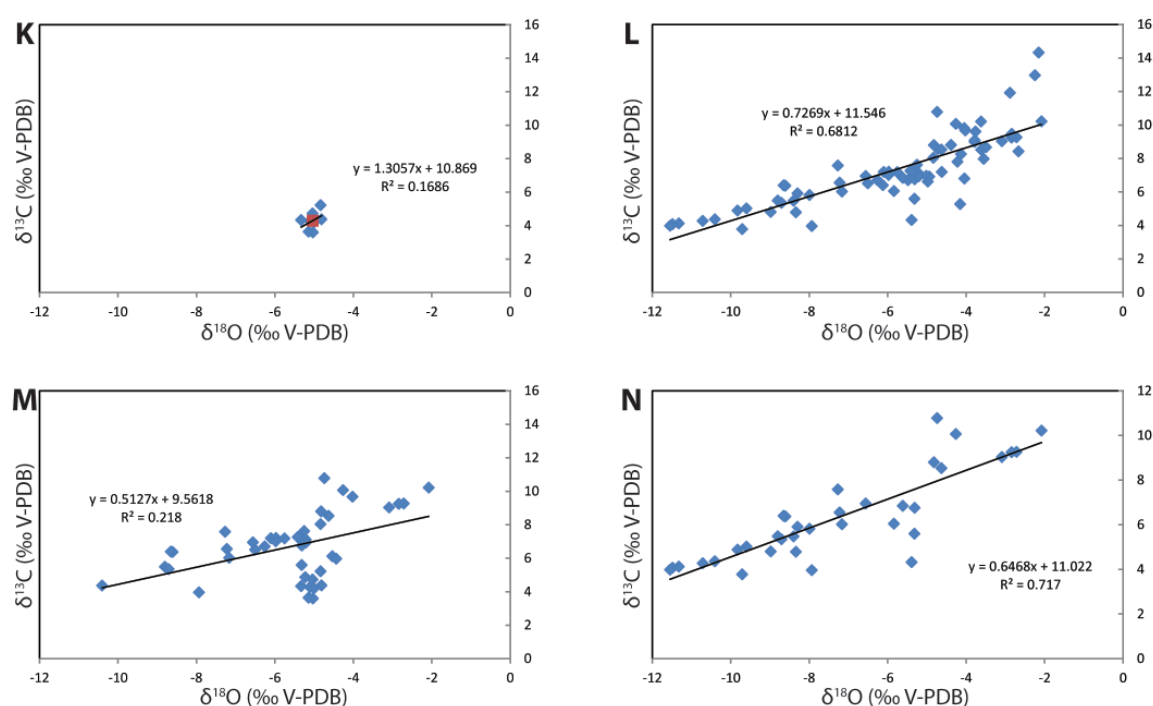


Figura 6.1. Relación  $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ : A. Todos los depósitos. B. Depósitos proximales. C. El Pozo. D. Afloramiento 3. E. El Merendero. F. Depósitos medios. G. Afloramiento 2. H. Afloramiento 1. I. La Presilla. J. Depósitos distales. K. El Horno (distales). L. depósitos proximales y medios. M. depósitos distales. N. Afloramientos 3, 2, y 1.

un agua con una señal isotópica de oxígeno diferente, o bien los procesos involucrados en la precipitación provocaron fuertes variaciones en los valores isotópicos de oxígeno de los carbonatos.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  positivos son similares a los descritos en travertinos y sistemas hidrotermales de todo el mundo (Ford y Pedley, 1996; Deocampo, 2010; Jones y Renaut, 2010; Capezzuoli et al., 2014), si bien los valores más altos encontrados en Azuaje sobrepasan los límites citados por dichos autores. Estos valores estarían relacionados por fraccionamiento isotópico con los del DIC y con los del  $\text{CO}_{2(g)}$  que dio lugar a este, el cual estaría originado en contextos “profundos” (origen volcánico, tectónico, etc.) (Minissale, 2004; D’Alessandro et al., 2007; Kele et al., 2011).

La correlación positiva entre los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  ha sido atribuida a la combinación de procesos de evaporación y desgasificación de  $\text{CO}_2$  (Andrews, 2006). En función de la amplitud del rango de variación de dichos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  se distinguen cuatro situaciones: (i) rangos amplios de valores de ambos,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , (ii) rango amplio de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y rango corto de valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , (iii) rango corto de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y rango largo de valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , y (iv) rangos cortos de valores de ambos,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . La distinta variabilidad de los valores de cada isótopo en cada afloramiento sugiere que los procesos que tuvieron lugar actuaron con distintas intensidades en los distintos

afloramientos (Drever, 1997; Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Ferronsky y Polyakov, 2012; Zeebe, 2007, 2014).

En consecuencia, aquellos afloramientos con rangos amplios de  $\delta^{13}\text{C}$  habrían estado dominados por la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , mientras que aquellos con rangos amplios de  $\delta^{18}\text{O}$  habrían estado dominados por evaporación. Los rangos cortos de variación de  $\delta^{18}\text{O}$  sugieren reequilibrio entre DIC y agua, mientras que las situaciones en las que se observan rangos cortos de ambos isótopos indican desgasificación de  $\text{CO}_2$  de menor intensidad que en los otros casos y el reequilibrio entre DIC y agua, sugiriendo condiciones de menor desequilibrio (Drever, 1988; Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Ferronsky y Polyakov, 2012; Zeebe, 2007, 2014).

La correlación entre ambas relaciones isotópicas para el total de los datos del barranco no es muy alta, pero si lo es cuando solo se consideran los depósitos proximales y medios. Esto sugiere que los depósitos proximales y medios presentan una relación entre sí, mientras que los depósitos distales parecen mostrar características diferentes.

La relación entre depósitos proximales y medios parece muy clara cuando se consideran el afloramiento proximal 3 y los medios 1 y 2, que se encuentran situados inmediatamente aguas abajo del primero. El rango de variación de  $\delta^{18}\text{O}$  es amplio, mientras que el de  $\delta^{13}\text{C}$  es corto en los tres casos, sugiriendo el predominio de condiciones de evaporación. Se observa además enriquecimiento en ambos valores isotópicos en sentido proximal-distal, tal y como se ha descrito en numerosos sistemas actuales (Andrews, 2006; Kele et al., 2011), sugiriendo la actuación de procesos cinéticos o de no equilibrio (Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Kele et al., 2008; 2011). Por el contrario, los depósitos proximales de El Pozo y El Merendero presentan rangos amplios de  $\delta^{13}\text{C}$  por lo que estarían dominados por la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , y valores más pesados en ambas relaciones isotópicas que los de los depósitos situados en posición fluvial, al contrario de lo que sería esperable (Andrews, 2006). Esto podría deberse a que el aporte de agua desde ambos sistemas colgados al sistema fluvial fuera relativamente escaso (en comparación al caudal del mismo), o bien a que los dos depósitos tienen una edad diferente.

El afloramiento medio de La Presilla correlaciona bien con los otros dos depósitos medios situados aguas arriba. Pero a diferencia de estos, presenta rangos relativamente cortos de variación en ambas relaciones isotópicas. Además los valores medios de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de La Presilla son muy similares a los del afloramiento 1, sugiriendo una tendencia hacia valores constante aguas abajo de este. Esto podría sugerir condiciones de menor desequilibrio en Presilla, aguas abajo de los otros dos depósitos medios directamente alimentados por el depósito proximal 3.

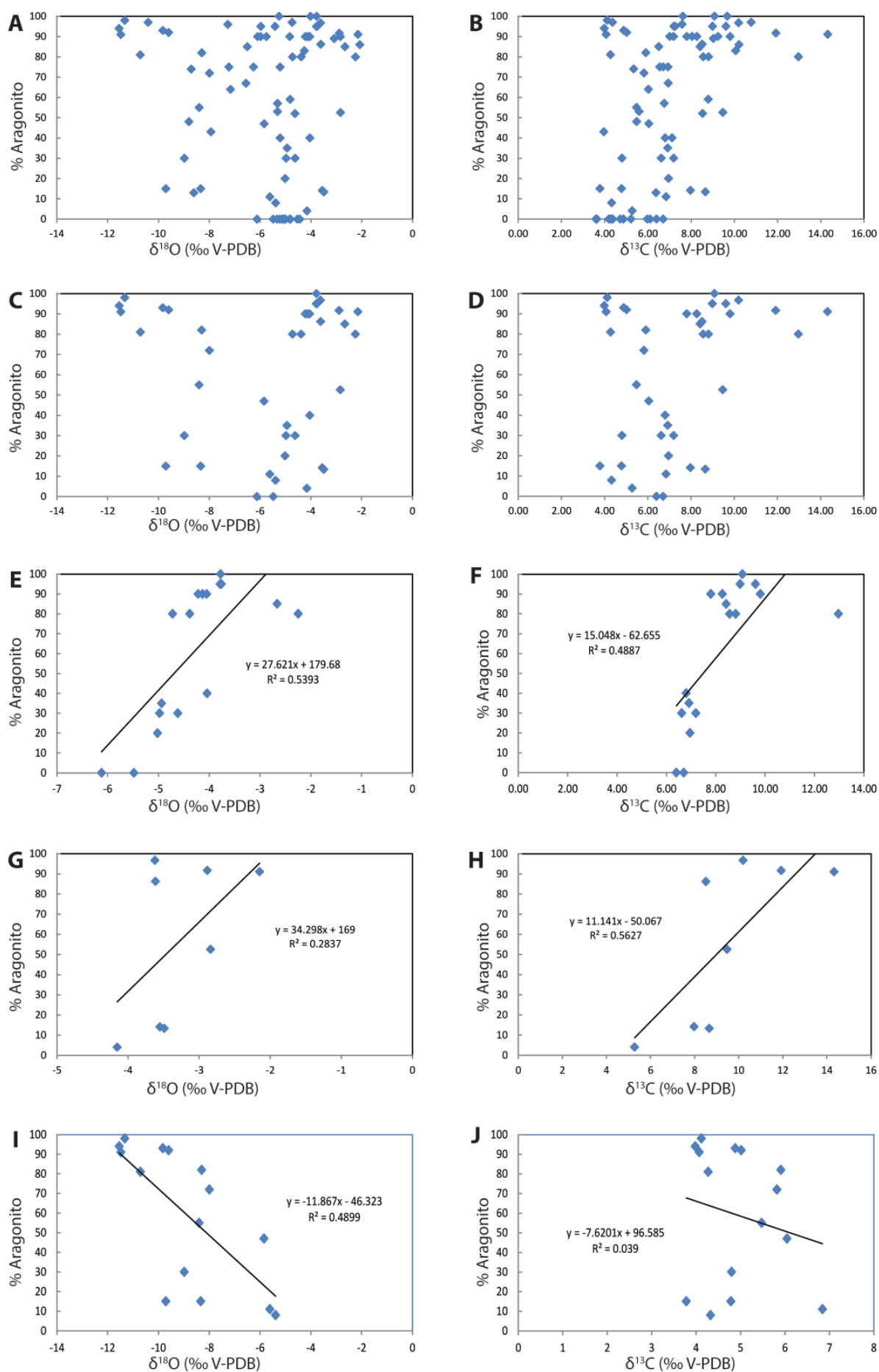
Los depósitos distales presentan los menores rangos de variación en los valores de ambos isótopos, lo cual sugiere unas condiciones de menor desequilibrio en comparación con las de los depósitos medios. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de los depósitos distales son más ligeros que los de los depósitos medios, mientras que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  permanecen más o menos constantes, al contrario de lo que se esperaría (Andrews, 2006). En consecuencia, los depósitos distales se habrían formado a partir de aguas diferentes. Hay que tener en cuenta que entre el afloramiento medio de La Presilla y unos metros aguas arriba del primer depósito distal el sistema fluvial recibía aportes desde manantiales situados principalmente en la ladera oriental, como atestiguan los diferentes depósitos colgados y encostramientos a lo largo del mencionado tramo (ver Capítulo 4). Este aporte de agua al caudal fluvial, cuyas aguas habrían sufrido desgasificación y precipitación de carbonato entre otros procesos, pudo favorecer una disminución de los valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua y de  $\delta^{13}\text{C}$  del DIC al mezclarse las aguas fluviales con las de los manantiales, menos desgasificadas, aguas abajo.

#### 6.2.5. Relación entre el contenido en aragonito y los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , así como los de  $\delta^{13}\text{C}$ , ambos representados frente al contenido en aragonito, para todos los depósitos del barranco, muestran nubes de puntos dispersos sin ninguna correlación (Fig. 6.2A, B).

El mismo patrón entre los valores de ambos isótopos y el porcentaje en aragonito se observa también considerando solo los depósitos proximales (Fig. 6.2C, D). Por afloramientos se observan correlaciones positivas entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito y  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito en los afloramientos de El Pozo ( $R^2$  de 0.5393 y 0.4887, respectivamente) y El Merendero ( $R^2$  de 0.2837 y 0.5627) (Fig. 6.2E-H). El conjunto de afloramientos 3 presenta correlación negativa entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito ( $R^2 = 0.4899$ ) y no hay correlación entre  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito (Fig. 6.2I, J).

Los depósitos medios no presentan correlación entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito y presentan baja correlación entre  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito ( $R^2 = 0.1611$ ) (Fig. 6.2K, L). No obstante los valores de  $R^2$  cambian a 0.2507 ( $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito) y 0.226 ( $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito) si se excluyen los datos correspondientes al afloramiento 2. Por afloramientos, el afloramiento 1 presenta correlaciones positivas en  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito ( $R^2 = 0.7287$ ) y  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito ( $R^2 = 0.5955$ ) (Fig. 6.2M, N). El afloramiento 2 muestra muy baja correlación negativa entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito ( $R^2 = 0.1644$ ) y no correlación para  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito (Fig. 6.2Ñ, O). La Presilla no presenta correlación entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito y muy baja y positiva entre  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito ( $R^2 = 0.149$ ) (Fig. 6.2P, Q).





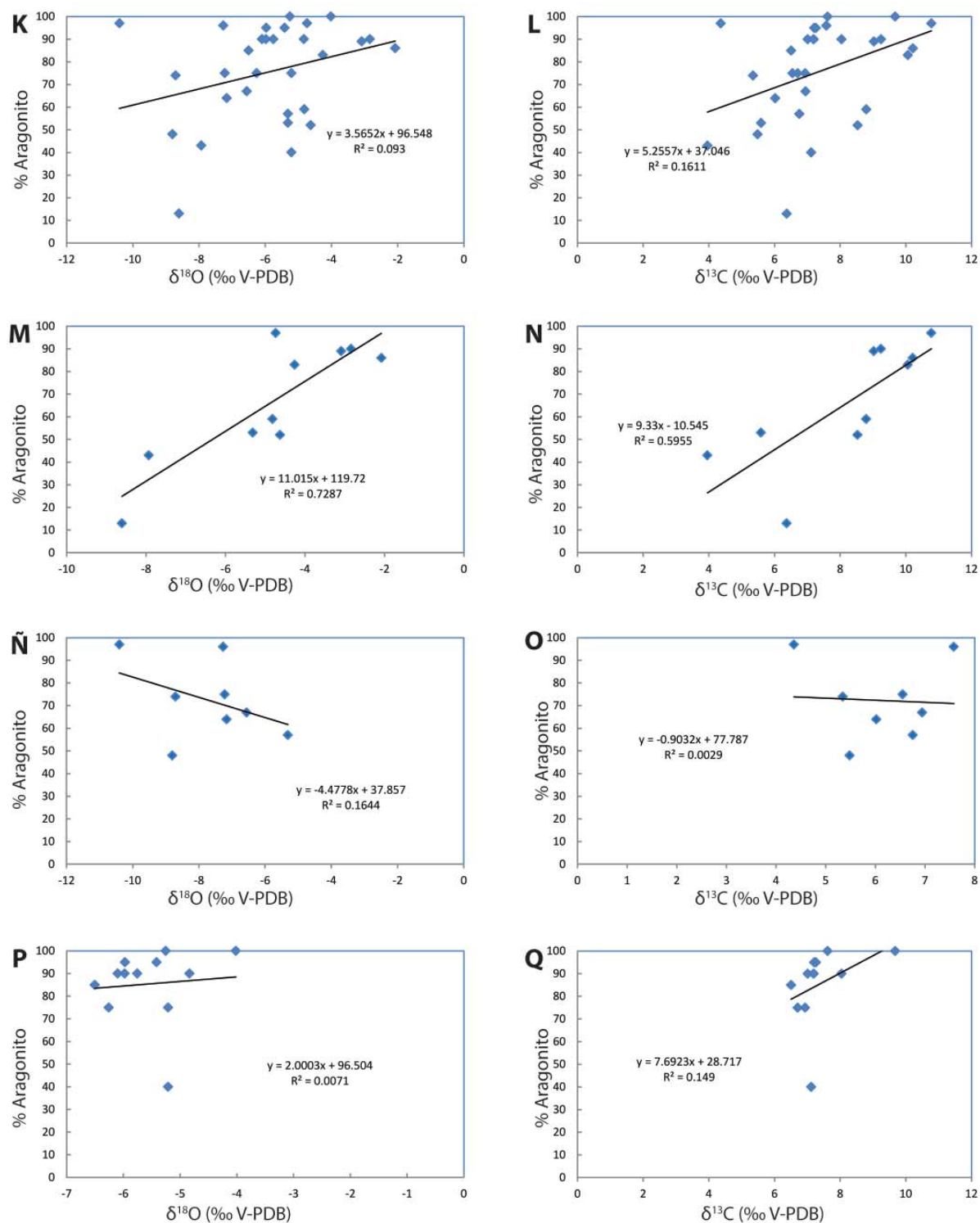


Figura 6.2. Relaciones  $\delta^{18}\text{O}$ -% aragonito y  $\delta^{13}\text{C}$ -%aragonito: A, B. Todos los depósitos. C, D. Depósitos proximales. E, F. El Pozo. G, H. El Merendero. I, J. Afloramiento 3. K, L. Depósitos medios. M, N. Afloramiento 1. Ñ, O. Afloramiento 2. P, Q. La Presilla.

*Interpretación:* Las correlaciones más fuertes entre los valores de ambas relaciones isotópicas y el porcentaje en aragonito se producen en los afloramientos pertenecientes a los depósitos proximales. Estas correlaciones, generalmente positivas (El Pozo; El Merendero) muestran diferencias isotópicas entre aragonito y calcita, sugiriendo que el fraccionamiento isotópico es diferente en ambas fases minerales. Los valores de ambos isótopos son más pesados conforme aumenta la proporción de aragonito. Los procesos que producen fraccionamiento isotópico, así como precipitación de aragonito frente a calcita, afectan a los valores de ambos isótopos en el mismo sentido. Por otro lado, en el afloramiento 3 se observa la tendencia opuesta para  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito y la ausencia de correlación para  $\delta^{13}\text{C}$ -aragonito, sugiriendo que  $\delta^{13}\text{C}$  es independiente del contenido en aragonito, pero no así  $\delta^{18}\text{O}$  que varía negativamente sugiriendo la actuación de procesos diferentes de los del resto de depósitos proximales.

En los depósitos medios, en general parece no haber correlación, o esta ser aparentemente muy baja, entre  $\delta^{18}\text{O}$ -aragonito. Por afloramientos sin embargo, se observa que afloramiento 1 presenta las mismas características en las tendencias de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  frente al contenido en aragonito que mostraban los depósitos proximales de El Pozo y El Merendero. Por otro lado, las bajas correlaciones de los afloramientos 2 y La Presilla podrían deberse a efectos diagenéticos (por ejemplo en afloramiento 2) o a reequilibrios del  $\delta^{18}\text{O}$  del DIC con el agua durante la precipitación (Drever, 1988; Mook, 2000; Zeebe, 2007, 2014). Estos afloramientos son predominantemente aragoníticos. Este hecho sugiere que la ausencia de una tendencia podría ser debida al carácter monomineral de la muestra. Esta sería una situación similar a la de los depósitos distales, que al ser 100 % calcíticos no muestran ninguna tendencia ni correlación entre  $\delta^{18}\text{O}$ -%aragonito. Por otro lado, la existencia de tendencias en las muestras aragonítico-calcíticas sugiere que aragonito y calcita presentan diferencias isotópicas (el primero sería isotópicamente más pesado que la última). En consecuencia, los valores isotópicos sí parecen tener relación con la mineralogía.

#### **6.2.5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$**

Se ha analizado la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en 9 muestras del barranco de Azuaje, comprendiendo depósitos proximales, medios y distales. Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varían entre 0.703361 y 0.703765 (Tabla 6.3). El error estándar para todas las muestras de  $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ .

Estos valores se han comparado con los de calcretas de Lanzarote y Fuerteventura formadas en gran medida a partir de polvo eólico procedente del Sáhara (Huerta et al.,

2015), y con los de rocas volcánicas de Gran Canaria (Post Roque Nublo; Aulinas et al., 2010), y de las islas de La Palma y Tenerife (Neuman et al., 2004) (Fig. 6.3).

El  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos de Azuaje presenta una señal ligeramente más pesada que la de las rocas volcánicas, pero muy próxima a la de estas. La señal de las calcretas queda claramente alejada y diferenciada de la de los travertinos y tobas.

| Muestra   | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ |
|-----------|---------------------------------|
| COATED GR | 0.703628                        |
| AZ-13A    | 0.703597                        |
| AZ-16     | 0.703361                        |
| AZU6-7A   | 0.703565                        |
| AZU-6B    | 0.703471                        |
| AZU1-1    | 0.703765                        |
| PRE-4A    | 0.703587                        |
| HOR-10    | 0.703483                        |
| HOR-12B   | 0.703472                        |
| Máximo    | 0.703765                        |
| Promedio  | 0.703548                        |
| Mínimo    | 0.703361                        |

*Interpretación:* La similitud de los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos y de las rocas volcánicas sugiere que el estroncio, y por tanto el calcio, proceden de la alteración de rocas volcánicas (Dickin, 1995; Deocampo, 2010; Rosenbauer et al., 2012). Esta situación es opuesta a la que representan muchas de las calcretas de Lanzarote y Fuerteventura, en las que el calcio procede esencialmente del polvo eólico generado por la meteorización de rocas carbonáticas, entre otras, en el continente africano (Goudie y Middleton, 2001; Huerta et al., 2015).

Tabla 6.3. Datos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos del barranco de Azuaje.

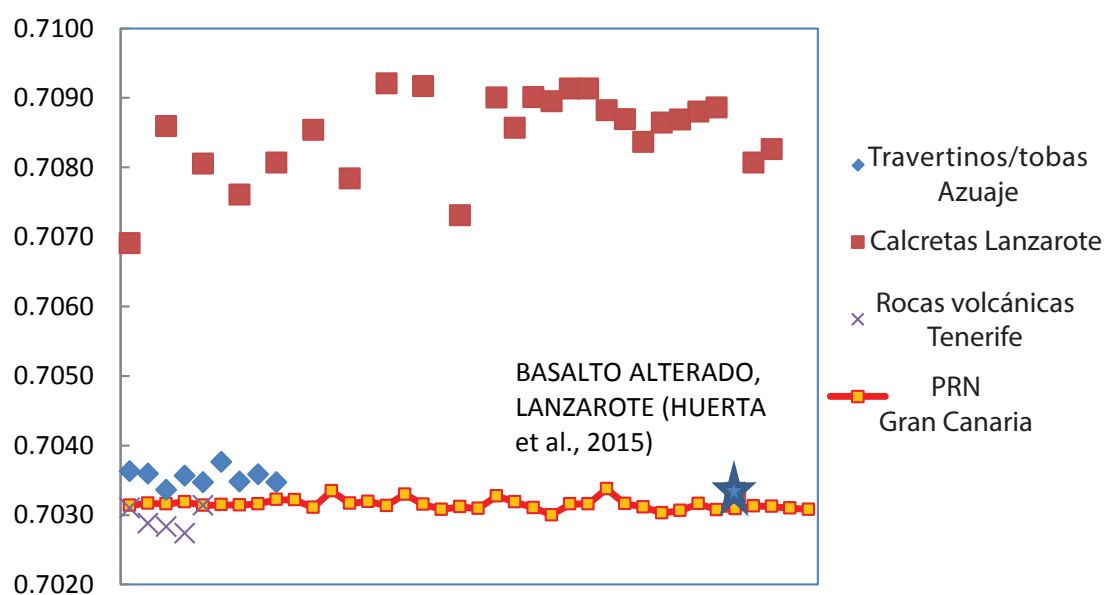


Figura 6.3. Comparación de los datos de isótopos de estroncio con los de otros carbonatos y rocas volcánicas de las Islas Canarias.

### **6.3. Discusión**

#### **6.3.1. Origen del carbono, del oxígeno y del calcio y sus implicaciones**

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  que presentan los carbonatos del barranco de Azuaje son similares a los descritos en travertinos formados en otros contextos geológicos y geográficos (Pentecost, 2005; Jones y Renaut, 2010; Capezzuoli et al., 2014; Teboul et al., 2016).

Valores negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  (V-PDB) son comunes en depósitos continentales y se relacionan con la composición isotópica del agua a partir de la cual precipita el carbonato cálcico (McCrea, 1950; Mook, 2000; Andrews, 2006; Mackenzie y Lerman, 2006). A su vez, los valores isotópicos de las aguas subterráneas están condicionados por, o incluso son similares a, los del agua de lluvia y por tanto están controlados por la latitud y altitud de recarga (Andrews, 2006), lo cual se observa también en las aguas subterráneas de Gran Canaria (Gonfiantini et al., 1976; Gasparini et al., 1990).

Los valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  son característicos de travertinos, independientemente del contexto geológico en el que se encuentren (Jones y Renaut, 2010; Capezzuoli et al., 2014), aunque generalmente no llegan a alcanzar valores tan altos como los de Azuaje. Este tipo de señales pesadas de  $\delta^{13}\text{C}$  en carbonatos continentales se atribuye al predominio de  $\text{CO}_2$  de origen “profundo” en el carbono inorgánico disuelto (DIC), sin que sea posible precisar más, ya que se encuentran señales similares en contextos absolutamente diferentes (Panichi y Tongiorgi, 1976; Minissale, 2004; Pentecost, 2005; D’Alessandro et al., 2007; Capezzuoli et al., 2014; Teboul et al., 2016). En algunos casos se ha atribuido su origen a procesos de decarbonatación metamórfica en relación con zonas de colisión continental (Panichi y Tongiorgi, 1976; Minissale, 2004), mientras que en otros casos se relaciona con  $\text{CO}_2$  volcánico (D’Alessandro et al., 2007), o derivado de formaciones sedimentarias profundas (Han et al., 2013; Potter-McIntyre et al., 2013). El hecho de que valores similares y tan particulares como los que presentan los travertinos, se den en contextos tan diferentes sugiere que los procesos que generan dicho  $\text{CO}_2$  podrían ser similares.

La señal isotópica de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  indica que el estroncio procede de la alteración de rocas volcánicas, por lo que el  $\text{Ca}^{2+}$  tendría este mismo origen. Las reacciones químicas involucradas en la alteración de las rocas volcánicas consumen  $\text{CO}_2$  (Johnson y DePaolo, 1997; Gysi y Stefánsson, 2012; Rosenbauer et al., 2012), por lo que en consecuencia, el agua necesariamente contiene  $\text{CO}_2$  disuelto cuando comienza a alterar las rocas del acuífero. Si bien la señal de  $\delta^{13}\text{C}$  que muestran los travertinos y las tobas sugiere un origen endógeno del  $\text{CO}_2$ , estas aguas podrían haber disuelto inicialmente dióxido de carbono



procedente de suelos en las zonas densamente vegetadas de cabecera, acidificándose y comenzando a incorporar iones de las rocas del acuífero (Andrews, 2006). Pero las aguas subterráneas de las zonas altas de la isla están muy pobremente mineralizadas y presentan muy bajos contenidos en  $\text{CO}_2$  (SPA-15, 1975), sugiriendo que las aguas disuelven grandes cantidades de  $\text{CO}_2$  profundo en otros puntos, posiblemente hacia el final de las zonas altas de la isla. Las reacciones de disolución habitualmente progresan a bajas tasas que implican escalas temporales de miles a millones de años (Johnson y DePaolo, 1997). El agua subterránea del NE de Gran Canaria parece presentar tiempos de residencia de unos 35 años para el acuífero constituido por las rocas volcánicas Pliocenas a Pleistocenas, pudiendo ser mayores para el acuífero más profundo constituido por las rocas Miocenas (SPA-15, 1975). Los tiempos de residencia del agua en el acuífero más profundo pueden estar comprendidos entre varios cientos y varios miles de años (SPA-15, 1975; Gasparini et al., 1990). Tiempos de residencia del agua en el acuífero prolongados, junto con elevadas presiones parciales de  $\text{CO}_2$  favorecerían la alteración de rocas volcánicas de composición basáltica sin la necesidad de altas temperaturas del agua ( $< 50^\circ\text{C}$ ) (Gysi y Stefánsson, 2012; Rosenbauer et al., 2012).

Las consecuencias de todo lo anterior son importantes para discutir la validez de las interpretaciones paleoclimáticas y paleoambientales a partir de los datos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , puesto que si las aguas completan su recorrido a lo largo del acuífero en períodos que pueden alcanzar varios miles de años, las aguas que produjeron los travertinos y tobas se recargaron varios miles de años antes del inicio de la formación de dichos carbonatos. Por tanto, la señal isotópica del agua que formó esos travertinos se correspondería con la del agua recargada en las zonas de cabecera mucho tiempo antes, e incluso la señal isotópica del agua podría haber sufrido cambios (*isotopic shift*) por el largo tiempo de reacción con las rocas del acuífero (Pirajno, 2009). En consecuencia los isótopos de oxígeno del carbonato no deberían ser usados (al menos directamente) como indicadores paleoclimáticos (e.g. valores más pesados o más ligeros que los actuales como indicadores de mayor o menor aridez) en cualquiera de los dos casos.

### 6.3.2. Procesos sedimentarios y fraccionamiento isotópico

Una de las principales causas a las que se atribuyen patrones de enriquecimiento de  $\delta^{18}\text{O}$  es la evaporación (Andrews, 2006; Ferronsky y Polyakov, 2009). La evaporación provoca que el agua se enriquezca en el isótopo pesado de oxígeno, y en consecuencia también el carbono inorgánico disuelto (DIC) en equilibrio con el agua (Mook, 2000; Mackenzie y Lerman, 2006; Ferronsky y Polyakov, 2009; Zeebe, 2007, 2014). Si las

condiciones fueron de evaporación en el barranco, como sugiere la señal isotópica del afloramiento proximal 3, esta evaporación tendría que haber afectado de similar manera al resto de afloramientos proximales. Por el contrario, los otros dos afloramientos proximales, El Pozo y El Merendero, presentan patrones isotópicos dominados por la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , y con rangos de oxígeno cortos, que no sugieren evaporación y sí cierto reequilibrio entre el DIC y el agua. Una posible explicación es que estos depósitos se formaran a partir de aguas diferentes. Esto podría deberse a que El Pozo y El Merendero se hubieran formado en momentos diferentes al de 3, aunque esta posibilidad se analizará en el siguiente capítulo. Otra posibilidad es que simplemente se trate de manantiales alimentados desde distintos acuíferos (por ejemplo uno más somero y otro más profundo). Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del afloramiento 3 son también más bajos que los de los otros depósitos proximales. Una temperatura del agua más alta podría explicar dicha diferencia. A mayor temperatura el fraccionamiento isotópico tiende a disminuir, por lo que los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  que se obtendrían serían relativamente más ligeros que los de la misma agua a menor temperatura (Mook, 2000; Ferronsky y Polyakov, 2009). Además, una mayor temperatura del agua favorecería una mayor evaporación en comparación con el resto de afloramientos, lo cual explicaría el amplio rango de valores del  $\delta^{18}\text{O}$ . Esto sugiere que la temperatura del agua del afloramiento 3 fue superior a la de los afloramientos de El Pozo y El Merendero. La tendencia hacia valores constantes de  $\delta^{18}\text{O}$  que se aprecia en los depósitos distales, en lugar de una tendencia hacia el enriquecimiento, podría sugerir que en este tramo no se produjo evaporación significativa, o bien que en comparación esta era inferior a la de los depósitos proximales y medios. Una vez más, un cambio en la temperatura del agua podría explicar una menor tasa de evaporación, así como unas condiciones de mayor equilibrio en los depósitos distales. El enfriamiento del agua desde los depósitos proximales y medios a los distales, se produce como consecuencia de la tendencia del agua a igualar su temperatura con la del aire, lo cual es típico de sistemas termales (Pentecost, 2005; Kele et al., 2011).

### **6.3.3. Influencia de la composición mineralógica en las señales de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$**

Si bien en muchos casos se observa una correlación, generalmente positiva, entre uno o los dos isótopos con el contenido en aragonito, estas relaciones solo tienen validez a escala de afloramiento, tal y como muestra la baja o nula correlación entre isótopos y porcentaje de aragonito para depósitos proximales y medios (incluyendo y sin incluir tanto los afloramientos 3 como el 2). Es decir, en general, para un mismo afloramiento, el aragonito presenta valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  más altos que la calcita. El proceso dominante a todas las escalas parece ser la desgasificación de  $\text{CO}_2$ , tal y como también sucede

actualmente en sistemas activos (Pentecost, 2005; Andrews, 2006; Jones y Renaut, 2010). La precipitación de aragonito podría suceder en condiciones de elevada tasa de desgasificación de  $\text{CO}_2$  acompañadas probablemente por altas tasas de precipitación, provocando un enriquecimiento en isótopos pesados, mientras que la calcita se formaría en situaciones de menor desequilibrio químico (Romanek et al., 1992; Zhou y Zheng, 2003).

Por el contrario, los afloramientos 2, 1 y 3 presentan un comportamiento diferente, como ya se ha comentado anteriormente. Mientras que la tendencia entre  $\delta^{18}\text{O}$  y el contenido en aragonito es negativa, la relación entre  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  es positiva. Calcita y aragonito parecen formarse en condiciones diferentes a las de los otros depósitos del barranco. No obstante, esto no afecta a la tendencia entre los valores de ambos isótopos, que es positiva como las del resto de depósitos. Esto sugiere que: (i) los procesos dominantes en cada afloramiento pueden ser distintos de los del resto, y (ii) sean cuales sean los procesos dominantes a nivel de afloramiento, en todos los casos provocan tendencias positivas de covariación de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , es decir, los procesos afectan en el mismo sentido a ambas relaciones isotópicas. La aparente relación a nivel de afloramiento entre mineralogía y valor isotópico podría sugerir variación local (estacional-anual) en las condiciones físico-químicas que controlan la precipitación de carbonato cálcico. Por otra parte, si bien la mineralogía presenta en general relaciones importantes con los valores isotópicos de carbono y oxígeno para cada afloramiento, estas relaciones no parecen extenderse a la escala de la totalidad del sistema.

Comparando los valores isotópicos de carbono y oxígeno de los carbonatos de Azuaje con los de otros dos casos de tobas calcíticas de la isla, la toba del Barranco de Los Berrazales en el NO de la isla (Camuera et al., 2014) y la toba del barranco de Temisas en el SE (Estrella de Pinho et al., 2015), se observa que estas presentan valores isotópicos similares a los de los depósitos distales de Azuaje (Fig. 6.4). Por tanto, generalizando, las tobas calcíticas de la isla presentan valores bajos pero positivos de  $\delta^{13}\text{C}$ , y los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de cada toba se encuentran en rangos muy cortos de variación. Por otro lado, la calcita de depósitos proximales y medios es más pesada en  $\delta^{13}\text{C}$  y presenta rangos de variación más amplios de  $\delta^{18}\text{O}$  que la calcita de los depósitos distales. Las señales isotópicas podrían estar relacionadas con la posición de los depósitos dentro de un sistema de manantiales y fluvial, y/o de los procesos que tienen lugar durante su formación. En el caso del depósito de Los Berrazales, no se puede hablar de depósito distal ya que muy probablemente el manantial se encontraba a pocos metros del emplazamiento del depósito (Camuera et al., 2014). Esto sugiere que la señal isotópica de estos carbonatos depende, no tanto de su posición con respecto al manantial, sino de los procesos que

intervienen en su formación, así como la intensidad con la que estos actúan (mayor o menor desgasificación de  $\text{CO}_2$ , evaporación, saturación en calcita, etc.). En consecuencia, la falta de correlación entre los valores isotópicos de los depósitos distales con el resto, y la correlación entre los valores isotópicos de los depósitos proximales y medios, podrían

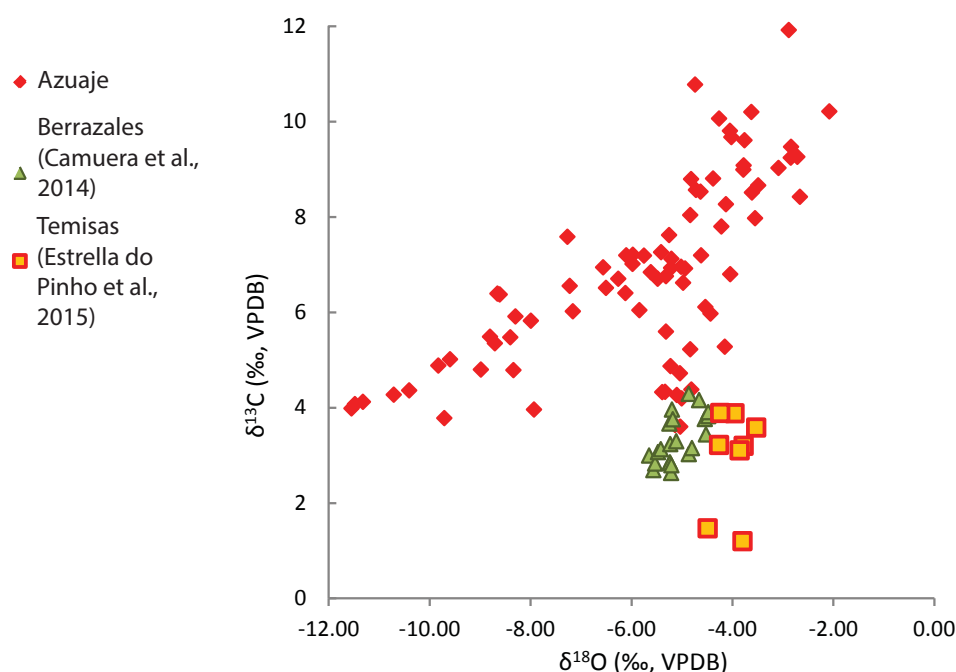


Figura 6.4. Comparación de los datos isotópicos de carbono y oxígeno de Azuaje con los de otros depósitos de la isla de Gran Canaria.

deberse a las diferencias y similitudes, respectivamente, en los procesos dominantes involucrados (desgasificación, evaporación, etc.).

#### 6.4. Conclusiones parciales del capítulo

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos del barranco de Azuaje son semejantes a los descritos en travertinos y tobas de otros contextos geológicos y geográficos. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de los depósitos distales de Azuaje son similares a los de otras tobas calcíticas de Gran Canaria.

Los valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  se relacionan en general con la disolución en el acuífero de  $\text{CO}_{2(g)}$  de origen profundo o endógeno (probablemente volcánico). Los valores máximos de  $\delta^{13}\text{C}$  son más altos que los descritos para depósitos similares.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos son compatibles con los descritos para las aguas subterráneas de la zona, que a su vez serían similares a los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del



agua de lluvia en la zona de recarga del acuífero, en la cabecera del barranco. El rango de variación de  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos para el conjunto de todos los depósitos es mucho más amplio que el generalmente descrito para depósitos de este tipo.

El calcio procede de la alteración de las rocas volcánicas (y/o de los minerales contenidos en ellas) del acuífero. La señal de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de los carbonatos del barranco de Azuaje es muy próxima a la de las rocas volcánicas de Gran Canaria y marcadamente diferente a la obtenida en calcretas de Lanzarote y Fuerteventura.

La señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{CaCO}_3$  está controlada fundamentalmente por la desgasificación de  $\text{CO}_2$  (con o sin reequilibrio del DIC con el agua), acompañada por otros procesos como la evaporación y la precipitación a altas tasas.

Estos procesos habrían sido de mayor importancia en los depósitos proximales, disminuyendo hacia los distales.

La mineralogía y los valores isotópicos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  parecen tener una relación entre sí, pero no una dependencia. Esto sugiere que los mismos procesos que controlaron la señal isotópica de los carbonatos en cada afloramiento, controlaron también la mineralogía. Este hecho, que se observa a escala de afloramiento, no puede ser generalizado a escala de la totalidad del sistema.

## 7. Geocronología

### 7.1. Introducción: métodos de datación, importancia y problemas

La datación de materiales geológicos es de gran importancia en el estudio geológico, no solo desde un punto de vista de la estratigrafía e historia geológica de un área, sino también de cara a afrontar otro tipo de estudios, como por ejemplo de carácter paleoclimático. Los métodos de datación se dividen entre métodos **absolutos y relativos**. Los primeros proporcionan edades absolutas, generalmente derivadas de las relaciones entre un isótopo padre y un isótopo hijo producido por decaimiento radiactivo del primero, pero también de otras fuentes como la racemización de aminoácidos. Los métodos de datación relativa se basan en la relación espacial, y por tanto temporal, entre unidades geológicas, o entre estas y superficies geomorfológicas (incisión, erosión).

Desafortunadamente, todos los métodos plantean problemas, en algunos casos debido a las propias características del método, en otros casos por la dificultad de encontrar sistemas cerrados que proporcionen una edad adecuada. En otras ocasiones, determinados materiales geológicos no pueden ser datados directamente debido a que los rangos temporales de los diferentes sistemas (isótopos radiogénicos, cosmogénicos, aminoácidos, etc.) que pueden ser utilizados en función de la composición de la roca, son mucho mayores que el rango de tiempo que se pretende datar. Incluso en determinadas situaciones los métodos de datación relativos pueden plantear dudas. Por estas razones, los resultados obtenidos mediante los diferentes métodos de datación utilizados deben ser confrontados entre sí.

En el caso de los carbonatos en contextos volcánicos, las dataciones son particularmente problemáticas, sobre todo cuando están compuestos por aragonito. Las dataciones mediante métodos como el del radiocarbono pueden verse afectadas por la existencia del llamado “carbono muerto” de procedencia endógena (Bruns et al., 1980; Rose et al., 1996), que proporciona edades superiores a las reales, e incluso imposibilitan la obtención de estas. El método del U/Th presenta el inconveniente de que la alta solubilidad de los compuestos de uranio facilita su salida del sistema, que en consecuencia no sería ya un sistema cerrado (Garnett et al., 2004; van Calsteren y Thomas, 2006). La presencia de aragonito, polimorfo inestable en condiciones ambientales, introduce un problema adicional. Su mayor solubilidad así como la tendencia a transformarse a calcita puede ser de vital importancia en lo que respecta a que el sistema sea cerrado o no. Las dataciones

relativas no están exentas de problemas. Las referencias estratigráficas en este caso se limitan a la relación entre los carbonatos y la lava de fondo de barranco. Los métodos de datación aplicables a este material no permiten su datación, ya que los rangos temporales que ofrecen los sistemas isotópicos disponibles es muy superior a la edad real de la lava. Por ello, la edad de esta lava se ha obtenido por métodos de datación indirectos (Rodríguez-González et al., 2009).

## **7.2. Dataciones relativas**

El estudio de las relaciones de campo entre los depósitos carbonáticos y los distintos elementos del barranco permite establecer algunas edades relativas. Los depósitos colgados (proximales) se sitúan sobre las pendientes de las laderas, con frecuencia sin relación directa apreciable con los materiales del fondo del barranco. Los afloramientos en posición fluvial (depósitos medios y distales), muestran en general una relación clara de los carbonatos con la lava de fondo de barranco, situándose el depósito carbonático sobre dicha lava. Esta relación no es tan clara en depósitos como La Presilla, donde la lava se encuentra mal preservada sobre una superficie escalonada en la brecha Roque Nublo sobre la cual se encuentra el depósito carbonático, probablemente como consecuencia de erosión previa al depósito de los carbonatos. Siendo los carbonatos posteriores a la lava de fondo de barranco, la cuestión pasa a ser si es posible precisar cuánto de posteriores son los carbonatos. En los depósitos medios y en algunos casos en los distales, se reconocen sobre la lava depósitos detríticos cementados por carbonato, indicando procesos de erosión, transporte y sedimentación detrítica tras el emplazamiento de la lava y antes del inicio de la sedimentación carbonática en el fondo del barranco. En la zona más distal, en el límite de septentrional del área de estudio, se observan parches relictos de carbonatos con aspecto tobáceo, que se encuentran dentro de canales incididos aproximadamente medio metro en la lava de fondo de barranco. En otros casos, por el contrario, parecen conservarse superficies escoriáceas de la lava, cementadas por carbonato y sobre las cuales se observan varios centímetros de sedimentación tobácea, sugiriendo que en estos casos no hay erosión (o esta es escasa) previamente al depósito de carbonato.

*Interpretación:* Los depósitos proximales o colgados son en algunos casos claramente posteriores a la lava, mientras que es imposible precisarlo en otros. Los depósitos carbonáticos fluviales (medios y distales) son claramente posteriores a la lava de fondo de barranco. Casi todas las pruebas sugieren la existencia de un lapso de tiempo durante el cual se produjo erosión y sedimentación detrítica, después del emplazamiento de la lava y antes del inicio de la sedimentación carbonática fluvial. No obstante, en algunos casos no parece que hubiera tal erosión ni tampoco lapso de tiempo entre la lava y los carbonatos,

encontrándose la escoria del techo de la lava intacta, cementada por carbonato y con varios centímetros de toba o travertino sobre ella. Por otra parte, se han descrito como típicas de lavas de fondo de barranco, erosiones que afectan a los flancos de la lava, dejando en el centro una cresta intacta de material escoriáceo (Macau-Vilar, 1957). Esto último ha ocurrido en algunos puntos de Azuaje (Rodríguez-González, 2009), dando impresión de continuidad o de inmediatez entre el evento volcánico y la sedimentación fluvial.

### 7.3. Dataciones absolutas

Se han realizado dataciones mediante dos métodos diferentes: radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) y Uranio-Thorio (U/Th). Ambos métodos se basan en la semidesintegración de un isótopo radiactivo (el primero es cosmogénico, el segundo radiogénico) y la relación entre el isótopo padre y el hijo. Estas relaciones se calibran posteriormente hasta obtener una edad absoluta. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

#### 7.3.1. Radiocarbono

Se han datado dos muestras, ambas aragoníticas (Tabla 7.1). La primera muestra procede del afloramiento proximal 3, consistente en una costra cristalina en una fractura que afecta al sustrato y al travertino previos. Esta muestra ha dado una edad de radiocarbono de 34470  $\pm$  290 a BP. La segunda muestra pertenece al afloramiento 2, y es una facies estromatolítica laminada. Esta muestra presenta una edad de radiocarbono de > 43500 a BP, que se encuentra fuera del límite de datación del método.

Estos datos no son edades referidas a calendario sino edades de radiocarbono, ya que no ha sido posible realizar la conversión. Se ha encontrado  $^{14}\text{C}$  en cantidades muy pequeñas, además de altas relaciones de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

*Interpretación:* Si estas edades se tomaran como válidas, implicarían que el sistema es pleistoceno y por tanto la lava de fondo de barranco probablemente también. No obstante, las edades podrían estar sobreestimadas por la entrada de carbono pesado en proporciones relativamente altas. Existe un problema común en la datación mediante radiocarbono: la presencia de carbono “muerto”. Este problema consiste en la entrada de carbono pesado no cosmogénico en una mayor proporción de la esperada, de forma que proporciona edades más antiguas por contener menos  $^{14}\text{C}$  (Rose et al., 1996). Este fenómeno es además común en áreas con vulcanismo. Por tanto, probablemente estas edades no son correctas y son la consecuencia de la presencia de carbono (“muerto”) de origen volcánico.



### 7.3.2. U/Th

Se han analizado doce muestras del barranco de Azuaje para su datación mediante el método del U/Th. Entre ellas, se han tratado de datar las dos muestras que se usaron en la datación por radiocarbono, con el fin de poder contrastar ambas dataciones. Finalmente, solo ha sido posible obtener ocho edades (Tabla 7.1) en depósitos proximales y medios. Las muestras que no han proporcionado una edad han sido una perteneciente a un depósito proximal, otra perteneciente a un depósito medio (la misma muestra que se dató con radiocarbono), y otras dos pertenecientes a depósitos distales. Esto se debe a su relativamente alto contenido en detríticos, principalmente filosilicatos.

Las edades obtenidas (Tabla 7.1) se encuentran comprendidas entre  $2892 \pm 139$  /- 139 a BP y los  $3696 \pm 392$  /- 390 a BP, aunque una datación proporciona una edad de  $10966 \pm 585$  /- 582 a BP. Las muestras analizadas presentan contenidos elevados de uranio, lo cual hace que las dataciones sean, en general, fiables. La muestra perteneciente a una costra cristalina de depósitos proximales y que fue analizada con radiocarbono, arrojó una edad de  $3196 \pm 114$  /- 114 a BP mediante el método de U/Th.

En general, las dataciones pertenecientes a los afloramientos proximales de El Pozo y El Merendero parecen ser algo más antiguas que las del afloramiento 3 y que los depósitos medios.

*Interpretación:* Las edades obtenidas se extienden entre unos 4088 y 2753 a BP, teniendo en cuenta el error, si bien la mayor parte de las edades parecen estar comprendidas aproximadamente entre 3500 y 3000 a BP. Estas dataciones son fiables, al haberse encontrado cantidades significativas de U. Por otra parte, la edad de aproximadamente 11 ka, obtenida para una muestra distal, no parece correcta a la vista del resto de dataciones de depósitos fluviales. Esta muestra presenta el menor contenido en U, la menor relación entre  $^{230}\text{Th}$  y  $^{232}\text{Th}$ , y la mayor relación entre  $^{230}\text{Th}$  y  $^{234}\text{U}$ , lo cual podría estar en relación con fenómenos de disolución de U (Garnett et al., 2004; van Calsteren y Thomas, 2006). Esta muestra en concreto se encuentra dentro de la incisión fluvial sobre la lava de fondo de barranco, por lo que periódicamente puede recibir aguas subsaturadas, tanto de lluvia como de arroyada en avenidas torrenciales. Dejando aparte la edad aparentemente anómala de 11 ka, las edades más antiguas aparecen en los depósitos proximales, lo cual podría sugerir que el inicio del depósito en las laderas del barranco podría ser previo al inicio de la formación de los depósitos en posición fluvial, e incluso podría ser anterior a la edad de la lava de fondo de barranco.

| Muestra  | U - 238<br>(ppm) | Th - 232<br>(ppm) | U-234 /U-238  | Th-230/Th-232      | Th-230/U-234  | Nominal Date<br>( years BP) |
|----------|------------------|-------------------|---------------|--------------------|---------------|-----------------------------|
| POZ - 1  | 54.78            | 0.44              | 1.42 +/- 0.01 | 18.409 +/- 1.839   | 0.03 +/- 0.00 | 3696 + 392 /- 390           |
| AZ - 16  | 4.02             | 0.02              | 5.30 +/- 0.03 | 113.780 +/- 18.140 | 0.03 +/- 0.00 | 3196 + 114/- 114            |
| AZU5 - 4 | 3.67             | 0.03              | 5.48 +/- 0.04 | 58.557 +/- 7.843   | 0.03 +/- 0.00 | 3009 + 116/- 116            |
| AZU - 6  | 14.13            | 0.09              | 2.48 +/- 0.02 | 36.242 +/- 2.998   | 0.03 +/- 0.00 | 3440 + 198 /- 197           |
| AZU1 - 1 | 5.87             | 0.04              | 2.57 +/- 0.03 | 34.053 +/- 3.424   | 0.03 +/- 0.00 | 2892 + 139 /- 139           |
| PRE - 3  | 5.64             | 0.02              | 2.89 +/- 0.02 | 75.825 +/- 7.100   | 0.03 +/- 0.00 | 3312 + 129 /- 129           |
| PRE - 10 | 9.34             | 0.06              | 3.18 +/- 0.02 | 41.936 +/- 2.856   | 0.03 +/- 0.00 | 3168 + 143 /-143            |

Tabla 7.1. Datación de las muestras del Barranco de Azuaje mediante el método U/Th. Los 4 primeros análisis pertenecen a los depósitos proximales, mientras que los 3 últimos pertenecen a los depósitos medios.

## 7.4. Discusión

### 7.4.1. Relación entre la lava de fondo de barranco y los depósitos carbonáticos

Las edades obtenidas mediante el método del radiocarbono son muy dudosas por el más que probable efecto del “carbono muerto”. Por otra parte, estas edades no son exageradas si se tiene en cuenta la posición de los travertinos y tobas en el barranco y las tasas de incisión media para Azuaje estimadas por Menéndez et al. (2008), de 0.14 mm/año. No obstante, hay que tener en cuenta que se trata de tasas de incisión medias calculadas para un período de 2.29 Ma. La existencia de carbonatos en el fondo del barranco es indicativa de que durante el período de depósito, la tasa de sedimentación era (muy) superior a la tasa de erosión. Más aún, la lava de fondo de barranco supone agradación (repentina) del fondo del mismo, que en algunos casos puede suponer ascensos de varios metros. Por tanto se han podido producir a lo largo de la historia de incisión del barranco períodos de erosión reducida (¿tal vez con depósito de carbonatos?) y otros de erosión acelerada, así como procesos que han producido rellenos en el barranco.

Las edades obtenidas mediante el método del U/Th son coherentes entre sí, mostrando un rango temporal comprendido aproximadamente entre hace 3500 y 3000 años. Estos rangos de edad están en línea con la edad proporcionada para la lava de fondo de barranco de  $2420 \pm 40$  cal a BP (Rodríguez-Gonzalez et al., 2009). Sin embargo esta edad es claramente inferior a las edades más recientes obtenidas para los travertinos y tobas, a pesar de que las relaciones estratigráficas entre lava y carbonatos indican lo contrario. La edad de la lava de fondo de barranco ha sido obtenida de forma indirecta, mediante la datación por radiocarbono de carbones encontrados en un tubo de dicha lava (Rodríguez-Gonzalez et al., 2009). Si la edad de los travertinos y tobas obtenida mediante el método del U/Th es correcta, la lava de fondo de barranco sería anterior a hace 3500 años. Aún más, si se tiene en cuenta la erosión encontrada en la lava, previa a la formación de los carbonatos, la edad de la lava de fondo de barranco podría superar

los 4000 años. Esta contradicción en las edades obtenidas podría deberse a que los carbones encontrados en el tubo de la lava Holocena arrojan edades anómalas, o bien a dichos restos de carbón fueran posteriores a la lava.

A pesar de que la edad de los carbonatos parece estar restringida a una franja temporal de entre 500 y 1300 años, la actividad de los manantiales en el área se ha mantenido hasta tiempos recientes, e incluso en algún caso se mantienen activos escasos manantiales residuales hoy día, a pesar del enorme impacto de la extracción de agua por el hombre sobre el acuífero (SPA-15, 1975). Esto podría sugerir que la actividad de los manantiales y en consecuencia la precipitación de carbonato podrían haber tenido lugar también con anterioridad a los depósitos estudiados en la presente Tesis. Si bien las edades obtenidas son muy coherentes y no se observan edades más antiguas, los depósitos estudiados se encuentran en la parte más baja del barranco, tanto en las laderas como en el fondo, por lo que se han muestreado, sin duda, los depósitos más recientes. Una posible señal de actividad del sistema hidrológico (y tal vez del depósito de travertinos en superficie) podría estar en relación con la menor anchura del barranco en la zona superior del área de estudio, que se observa en la mitad inferior de los cortes transversales al barranco (Capítulo 3). En esta zona es frecuente encontrar fracturas cementadas por costras cristalinas de aragonito. Esta cementación podría haber prevenido la denudación lateral de las laderas en este segmento del barranco al cementar relativamente rápido las discontinuidades. Esta característica se observa desde la mitad de la altura de la incisión total, por lo que se habría tenido que producir desde hace varios cientos de miles de años a aproximadamente 1 Ma, teniendo en cuenta las tasas de incisión medias de Azuaje (Menéndez et al., 2008). Esto implicaría que la actividad hidrológica y la precipitación de carbonato relacionada se habrían producido a lo largo de un rango temporal mucho mayor.

#### **7.4.2. Edad y marco paleoclimático**

La obtención de las edades de estos carbonatos permite situarlos temporalmente dentro de un contexto climático general. La edad de los depósitos se enmarca en el Holoceno tras la desertización del Sáhara, que se produjo entre hace 6 y 4 ka (DeMenocal et al., 2000; Jung et al., 2004; Cole et al., 2009; Collins et al., 2013; Larrasoña et al., 2015).

Durante el Holoceno, la situación climática ha cambiado, para el hemisferio Norte, desde condiciones predominantemente húmedas en los trópicos y templadas en el polo (9.0 a 6.0-5.0 ka BP), a un clima más frío en el polo y árido en las zonas tropical y subtropical para los últimos 5.0-5.5 ka (DeMenocal et al., 2000; Jung et al., 2004; Cole et al., 2009; Collins et al., 2013; Larrasoña et al., 2015). En este contexto de cambio

climático en el Holoceno Medio se produce la desertización del Sáhara (6.0-4.0 ka) de forma progresiva en general, aunque algunos autores interpretan este cambio como abrupto para el Norte y Noroeste de África (DeMenocal et al., 2000; Jung et al., 2004; Wanner et al., 2008; Cole et al., 2009; Collins et al., 2013; Larrasoña et al., 2015). Este cambio se produjo como consecuencia del debilitamiento del monzón, debido al desplazamiento hacia el sur de la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ) (Wanner et al., 2008; Larrasoña et al., 2015). En el contexto árido de los últimos 6000 años se han producido variaciones en el clima de pequeña escala temporal (varios cientos a pocos miles de años), que dependiendo de la localización geográfica han podido suponer intensificaciones en la torrencialidad de las lluvias, o de las sequías, o cortos períodos de mayor humedad. Ejemplos de esto han sido descritos para el Mediterráneo a lo largo del Holoceno, e incluso más recientemente como es el caso del Período Cálido Medieval y el posterior período conocido como la Pequeña Edad de Hielo (Mayewski et al., 2004; Wanner et al., 2008; Benito et al., 2015). Los travertinos y tobas del barranco de Azuaje se habrían formado tras el tránsito Holoceno a condiciones de mayor aridez, fuera ya de la influencia del monzón. Dichas condiciones habrían sufrido un cambio (¿local/regional o global?) hace aproximadamente 2750-3000 años, poniendo fin al depósito de carbonato y produciendo su erosión, incidiendo el barranco hasta el nivel actual.

#### **7.4.3. Edad e implicaciones sobre la erosión en el barranco**

Asumiendo que las edades más recientes de los depósitos del Barranco de Azuaje son de 2753 o de 3000 a, la erosión de los depósitos hasta el nivel actual se habría producido en ese tiempo. En consecuencia las tasas de incisión del barranco, teniendo en cuenta espesores de aproximadamente 4 metros (Capítulo 4), serían de entre 1.45 y 1.33 mm/año, muy superiores a los 0.14 mm/año de incisión media estimados para la historia completa del barranco (Menéndez et al., 2008). Esto sugiere que la tasa de erosión ha sido muy elevada durante los últimos 3000 años. Esta tasa de erosión aparentemente alta, podría estar influenciada por la alta vulnerabilidad a la erosión que presentan este tipo de depósitos carbonáticos (Pentecost, 2005).

#### **7.5. Conclusiones parciales del capítulo**

La edad de los travertinos varía entre aproximadamente 3700 y 2800 a BP, con un rango máximo comprendido entre 4088 y 2753 a BP, y un rango más probables de aproximadamente entre 3500 y 3000 a BP.



Tras el emplazamiento de la lava de fondo de barranco se produce un breve período erosivo que termina hace aproximadamente 4000 -3700 a BP, dando comienzo a un período de erosión reducida durante el cual se depositan los carbonatos. El fin del depósito (o al menos la disminución en la precipitación) hace 2700-2800 a, da paso a un período erosivo, con tasas de incisión media superiores a 1 mm/año, que dura hasta la actualidad.

El contexto climático general durante el cual se formaron estos travertinos y tobas es el de un período de aridez iniciado hace 6000-4000 a BP, período durante el cual la Zona de Convergencia Intertropical (ITCZ) y en consecuencia el cinturón de lluvias monzónicas se retiran hacia el S, produciéndose en este período la desertización del Sáhara.

Los travertinos reflejan unas condiciones de menor erosión y mayor recarga del acuífero (menor torrencialidad) que las actuales. Esto sugiere la existencia de un período de mayor humedad y posiblemente menor torrencialidad en la isla que los actuales, que terminó hace aproximadamente entre 3700 y 2800 a BP.

## 8. Cálculos isotópicos: Implicaciones paleoambientales

### **8.1. Introducción: ecuaciones de fraccionamiento isotópico en función de la temperatura**

El fraccionamiento isotópico es el reparto de dos o más isótopos de un mismo elemento entre dos sustancias. Generalmente el reparto es desigual, de forma que una sustancia queda enriquecida en un isótopo (generalmente el pesado) con respecto a la otra. El fraccionamiento isotópico depende fuertemente de factores como la temperatura o el pH, pero también del tipo y velocidad de las reacciones químicas o de los procesos físicos que generan dicho reparto, así como de que estos procesos sean o no reversibles (Mook, 2000; Ferronsky y Polyakov, 2012).

El fraccionamiento isotópico,  $10^3 \ln \alpha$  (donde  $\alpha = (\delta_{\text{sólido}} + 1000) / (\delta_{\text{líquido}} + 1000)$ , y  $10^3 \ln \alpha \approx \delta_{\text{sólido}} - \delta_{\text{líquido/gas}}$ ) se expresa en función de la temperatura en forma de ecuaciones, obtenidas a través de cálculos termodinámicos, y que por tanto involucran condiciones de equilibrio. No obstante, también se han obtenido ecuaciones experimentales, tanto de experimentos de laboratorio (Friedman y O'Neil, 1977; Halas y Wollacewicz, 1982; Kim y O'Neil, 1997) como en condiciones naturales (Coplen, 2007), siempre tratando de reproducir condiciones de equilibrio químico e isotópico. Al estar expresadas en función de la temperatura, estas ecuaciones permiten teóricamente el cálculo de la misma mientras sea conocida la diferencia entre las señales isotópicas de las dos sustancias involucradas. En general, esta diferencia no es conocida, pero sí lo es el minuendo de dicha diferencia. Por ejemplo, en un depósito fósil como los de Azuaje, se tendría el valor isotópico de oxígeno de una calcita, pero no el del agua a partir de la cual precipitó, ni tampoco su temperatura. El cálculo de temperaturas se suele realizar con el isótopo de oxígeno, ya que el carbono es en general un mal paleotermómetro (Ferronsky y Polyakov, 2012).

Todos estos cálculos asumen condiciones de equilibrio, o próximas a este. Pero muchos procesos, como por ejemplo la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , no suceden en equilibrio químico y por tanto tampoco bajo equilibrio isotópico (Dietzel et al., 2009). El efecto de los procesos de desequilibrio, o de procesos cinéticos o irreversibles, desvía por exceso o por defecto el fraccionamiento isotópico (Mickler et al., 2004), dando en consecuencia temperaturas que no se corresponden con la real. En el caso de sistemas de manantial, el desequilibrio isotópico, al igual que el químico, tienden a disminuir distalmente al manantial (Kele et al., 2011). Esto implica que en el manantial el desequilibrio es

máximo, y que el carbonato cálcico que precipita allí presente una señal más próxima a la del  $\text{HCO}_3^-$ , disminuyendo el fraccionamiento por efecto del desequilibrio (Kele et al., 2011). Procesos como la precipitación de carbonato a tasas altas o sobresaturaciones guiadas por insolubilización y desgasificación de  $\text{CO}_2$  son procesos comunes en diversos contextos (manantiales, cuevas, sistemas fluviales) y provocan desviaciones de la señal isotópica del carbonato que sería esperable según las ecuaciones de fraccionamiento isotópico en equilibrio (Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Dietzel et al., 2009; Kele et al., 2011). Estas desviaciones sobre el fraccionamiento isotópico esperado generan valores calculados de temperatura distintos de los reales, con frecuencia sobreestimados (menor fraccionamiento calcita-agua implica mayor temperatura, de acuerdo con las ecuaciones de fraccionamiento isotópico).

Una técnica que evita tener que disponer de los valores isotópicos iniciales, y que parece ser independiente de las condiciones de equilibrio o desequilibrio, es la técnica de los *clumped isotopes* (Eiler, 2007, 2011; Kele et al., 2015). Desafortunadamente, en el momento de escribir la presente tesis, esta técnica no puede ser aplicada con garantías en travertinos y tobas, por falta de una calibración satisfactoria.

## 8.2. Hipótesis

Para la realización de cálculos que permitan la obtención de temperaturas del agua sería necesario disponer de los valores isotópicos originales del agua (o del  $\text{CO}_2$  en el caso del carbono). Al no ser conocidos estos valores, es necesario obtener rangos posibles de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(g)}}$ ) para poder abordar el cálculo de temperaturas. Por ello, se parte de dos hipótesis de cálculo que permiten obtener valores de temperatura y restringir los rangos isotópicos del agua y del  $\text{CO}_{2(g)}$ . La primera hipótesis asume que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(g)}}$ ) fueron similares a los actuales, mientras que en la segunda hipótesis se asume que los valores de temperatura del agua eran similares a los actuales. A continuación se explican ambas hipótesis, primero para el oxígeno y posteriormente para el carbono.

### 8.2.1. Hipótesis para el cálculo mediante las ecuaciones de fraccionamiento de $\delta^{18}\text{O}$

Hipótesis 1 (H1.1). Valores de temperatura del agua ( $T_w$ ) para valores isotópicos de oxígeno del agua ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ) en el rango actual: En esta primera hipótesis se asume que los valores isotópicos originales de  $\delta^{18}\text{O}_w$  más probables son similares a los actuales. Por ello, se utiliza la ecuación de variación de la señal isotópica de oxígeno del agua de lluvia con la altitud para el Norte de la isla de Gran Canaria,  $h_N = -777 \times \delta^{18}\text{O}_w - 1947$

(Gonfiantini et al., 1976) para las altitudes comprendidas entre la cota máxima de la isla (1949 m) y la altitud de 300 m, cercana a la de los depósitos carbonáticos. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  obtenidos son de -5.01 a -2.89 ‰ V-SMOW. Se utiliza el rango de -5 a -3 ‰ para el cálculo de temperaturas y de sus respectivos fraccionamientos isotópicos (Anexos, Tabla A.1) mediante las siguientes ecuaciones:

$$10^3 \ln \alpha_{cc-w} = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 2.89 \quad (\text{Friedman y O'Neil, 1977}), \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$10^3 \ln \alpha_{cc-w} = 17.4 \times 10^3 / T - 28.6 \quad (\text{Coplen, 2007}), \quad (\text{Ecuación 2})$$

ambas, teóricamente, para el fraccionamiento en equilibrio de  $\delta^{18}\text{O}$  entre calcita y agua. No obstante, dada la similitud entre la ecuación de Coplen (2007) y la ecuación de Halas y Wolacewicz (1982) para el fraccionamiento entre bicarbonato y agua, la ecuación de Coplen (2007) será considerada aquí para asumir la hipótesis de fraccionamiento bajo desequilibrio químico en el sentido de Dietzel et al. (2009) y Kele et al. (2011). Esta posibilidad de desequilibrio máximo en los manantiales, se fundamenta en que el fraccionamiento entre calcita y bicarbonato tiende a ser cero y el carbonato cálcico precipitado tiende a presentar valores parecidos a los del bicarbonato (Mickler et al., 2004; Kele et al., 2011). El desequilibrio tiende a disminuir distalmente al manantial (Kele et al., 2011), pero se pueden dar efectos cinéticos. Por otra parte, la mineralogía de Azuaje no es exclusivamente calcítica, sino que también hay cantidades significativas de aragonito. Las diferencias estructurales entre ambos polimorfos podrían provocar diferencias isotópicas en  $\delta^{18}\text{O}$ , siendo generalmente un 0.7 ‰ más pesado el aragonito que la calcita (Kim y O'Neil., 1997). No obstante otros autores evidencian que esta diferencia no se produce en todos los casos y que incluso puede ser de sentido opuesto (Horibe y Oba, 1972; Zhou y Zheng, 2003). Por ello se utiliza la ecuación:

$$10^3 \ln \alpha_{ar-w} = 20.44 \times 103 / T - 41.48 \quad (\text{Zhou y Zheng, 2003}) \quad (\text{Ecuación 3})$$

para el fraccionamiento de  $\delta^{18}\text{O}$  entre aragonito y agua y se comparan los valores obtenidos mediante esta ecuación con los obtenidos para las muestras calcíticas. De la misma forma, se realizan correcciones del 0.7 ‰ en los cálculos para valorar la posibilidad del, por otra parte frecuente, enriquecimiento en isótopo pesado de oxígeno del aragonito respecto de la calcita (Tarutani et al., 1969; Kim y O'Neil, 1997).

Hipótesis 2 (H2.1). Valores isotópicos de oxígeno del agua ( $\delta^{18}\text{O}_w$ ) para valores de temperatura del agua ( $T_w$ ) en el rango actual: En la segunda hipótesis se calculan los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  y sus correspondientes fraccionamientos isotópicos (Anexos, Tabla A.2), asumiendo que el rango de temperatura actual de las aguas subterráneas de Gran Canaria (~15-35 °C) es el mismo que durante el período de formación del depósito (SPA-



15, 1975; Gonfiantini et al., 1976; Custodio et al., 1987; Gasparini et al., 1990). Para ello se utilizan valores de dicho rango de temperatura (15, 20, 25, 30 y 35 °C) junto con las ecuaciones 1 a 3 (Friedman y O'Neil, 1977; Zhou y Zheng, 2003; Coplen 2007).

### 8.2.2. Hipótesis para el cálculo mediante las ecuaciones de fraccionamiento de $\delta^{13}\text{C}$

Hipótesis 1 (H1.2). Valores de temperatura del agua ( $T_w$ ) para valores isotópicos de carbono del dióxido de carbono (gas) ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) en el rango actual: En la primera hipótesis se asumen valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  volcánico de entre -2 y -6 ‰ PDB (Albert-Beltrán et al., 1986; Custodio et al., 1987; Gasparini et al., 1990). Se calculan temperaturas (y fraccionamientos isotópicos) (Anexos, Tabla A.3) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{cc-CO}_2} = 11.98 - 0.12 \times T \text{ (}^\circ\text{C)}, \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$10^3 \ln \alpha_{\text{ar-CO}_2} = 13.88 - 0.13 \times T \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (\text{Ecuación 5})$$

respectivamente para los fraccionamientos entre calcita- $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (Ec. 4) y aragonito- $\text{CO}_{2(\text{g})}$  (Ec. 5) (Romanek et al., 1992) asumiendo una situación de equilibrio químico e isotópico. Para valorar la situación de fraccionamiento bajo desequilibrio se utiliza la ecuación de Mook et al. (1974) de fraccionamiento isotópico entre bicarbonato y  $\text{CO}_{2(\text{g})}$ :

$$10^3 \ln \alpha_{\text{HCO}_3\text{-CO}_2} = 9.552 \times 10^3 / T - 24.1 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Hipótesis 2 (H2.2). Valores isotópicos de dióxido de carbono (gas) ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) para valores de temperatura del agua ( $T_w$ ) en el rango actual: En la segunda hipótesis se calculan los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  y sus fraccionamientos isotópicos (Anexos, Tabla A.4), mediante las ecuaciones 4 a 6 (Mook et al., 1974; Romanek et al., 1992), asumiendo el rango de temperatura actual de las aguas subterráneas de Gran Canaria (SPA-15, 1975; Gonfiantini et al., 1976; Custodio et al., 1987; Gasparini et al., 1990).

A pesar de que el  $\delta^{13}\text{C}$  no funciona bien como geotermómetro (Ferronsky y Polyakov, 2012), el análisis desde los dos puntos de vista, asumiendo valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  y el rango de temperatura actuales, puede aportar información sobre los procesos que tenían lugar en los distintos afloramientos.

### 8.3. Validez de las ecuaciones de fraccionamiento isotópico utilizadas

Las distintas ecuaciones de fraccionamiento isotópico en función de la temperatura utilizadas, han sido obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales, para determinados rangos de temperatura y pH, asumiendo condiciones de equilibrio. Algunas

de estas ecuaciones han provocado intensos debates sobre si realmente describen condiciones de equilibrio. A continuación se exponen las cuestiones más relevantes en torno a las ecuaciones de fraccionamiento isotópico utilizadas en este capítulo, se explica el porqué de su elección, así como el sentido en el que van a ser utilizadas aquí.

### **8.3.1. Ecuaciones de fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ : ¿representan fraccionamiento isotópico en equilibrio?**

Las dos ecuaciones de fraccionamiento isotópico en (teórico) equilibrio entre calcita y agua utilizadas aquí dan valores muy diferentes de temperatura para el mismo valor de fraccionamiento isotópico.

La ecuación de Friedman y O'Neil (1977), así como otras similares (Kim y O'Neil, 1997), han sido consideradas como correctas, refrendadas experimentalmente por numerosos autores y ampliamente utilizadas en cálculos de paleotemperaturas (Truesdell et al., 1977; Fouke et al., 2000; Kele et al., 2008, 2011; entre otros muchos). En contraposición, estudios isotópicos realizados en distintos sistemas actuales con precipitación activa de carbonato cálcico, sugieren que, o bien la precipitación no sucede en equilibrio, o bien los valores de equilibrio son diferentes de los obtenidos experimentalmente (Coplen, 2007; Dietzel et al., 2009; Kele et al., 2011). En consecuencia, las paleotemperaturas calculadas con estas ecuaciones proporcionarían valores de temperatura más bajos que los reales (Kele et al., 2011; Özkul et al., 2014).

La ecuación propuesta por Coplen (2007) implica fraccionamientos más altos para la misma temperatura que los obtenidos por las ecuaciones obtenidas anteriormente por otros autores (Friedman y O'Neil, 1977; Kim y O'Neil, 1997). Esta ecuación ha abierto un debate sobre si realmente refleja condiciones de equilibrio o no. Los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos (Chacko y Deines, 2008) están en la línea de los de Kim y O'Neil (1997), contradiciendo los obtenidos experimentalmente por Coplen (2007). Por el contrario, los trabajos experimentales a distintos pH, temperatura y tasa de precipitación de Dietzel et al. (2009), así como los resultados de los análisis con isótopos *clumped* sobre muestras de calcita (Kluge et al., 2014) procedentes del mismo lugar que las utilizadas por Coplen (2007), parecen confirmar los resultados de este, dando validez a la ecuación 2.

La diferencia entre valores teóricos y reales, observada en sistemas activos en los cuales precipita carbonato cálcico, tales como cuevas o manantiales entre otros, se explica por la existencia de efectos cinéticos íntimamente ligados con la tasa de precipitación (incluso a tasas bajas) que son intrínsecos a los procesos de precipitación en estos sistemas naturales y que difícilmente pueden ser aislados (Dietzel et al.,

2009). En consecuencia, si bien la ecuación de Coplen (2007) parece ser más realista en cuanto a la relación temperatura-fraccionamiento isotópico en condiciones naturales (no controladas), no sería estrictamente una ecuación de equilibrio, ya que incorpora efectos isotópicos cinéticos o de no equilibrio.

Por otra parte, una disminución en la incidencia de esos efectos isotópicos en el fraccionamiento, podría hacer que las temperaturas calculadas tiendan hacia valores más próximos a los obtenidos mediante la ecuación de Friedman y O'Neil (1977).

Por tanto, en el presente trabajo se considera la ecuación de Friedman y O'Neil (1977) como una ecuación de fraccionamiento isotópico en equilibrio entre agua y calcita, en un sentido más estricto, es decir, considerando que esta ecuación no incluye los efectos isotópicos de no equilibrio. La ecuación de Coplen (2007) se considera aquí como una ecuación de equilibrio en un sentido más laxo, al incluir efectos isotópicos que, por otra parte son comunes en sistemas naturales.

### **8.3.2. Diferencias de fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ entre aragonito y calcita**

Otra cuestión importante y no exenta de polémica es la diferencia de fraccionamiento que puede existir en función del polimorfo que precipite. Tradicionalmente se han citado ligeras diferencias entre aragonito y calcita, siendo generalmente el primero más pesado en  $^{18}\text{O}$  que la última (Tarutani et al., 1969; Grössman y Ku, 1986; Kim y O'Neil, 1997; Chacko y Deines, 2008), en una magnitud generalmente aceptada de 0.72 ‰ (Kim y O'Neil, 1997). Por el contrario, algunos autores encuentran comportamientos opuestos, es decir, calcitas enriquecidas en  $^{18}\text{O}$  con respecto al aragonito (Horibe y Oba, 1972; Zhou y Zheng, 2003). Estas observaciones experimentales se apoyan en que, desde el punto de vista teórico, el aragonito estaría empobrecido en  $^{18}\text{O}$  debido a que la estructura del aragonito es más densa que la de la calcita, en condiciones de equilibrio termodinámico (Zheng, 1999; Zhou y Zheng, 2006).

La corrección derivada de los resultados de Kim y O'Neil (1997) implicaría exactamente lo contrario que la ecuación de Zhou y Zheng (2003). La ecuación de fraccionamiento aragonito-agua experimental de Zhou y Zheng (2003) implica temperaturas menores para el mismo fraccionamiento isotópico (o fraccionamientos mayores para una misma temperatura) que las obtenidas mediante las ecuaciones de fraccionamiento isotópico calcita-agua. Estos resultados han sido fuertemente discutidos sobre todo para el rango de temperatura inferior a 40 °C, con el principal argumento de que esta ecuación, así como los resultados experimentales que la sustentan, no representan condiciones de

equilibrio (Kim y O'Neil, 2005). El empobrecimiento en  $^{18}\text{O}$  del aragonito frente a la calcita estaría causado por diferentes efectos cinéticos (Kim y O'Neil, 2005; Kim et al., 2006; 2007). Las explicaciones a este fenómeno se podrían encontrar en una precipitación rápida de aragonito a partir de soluciones con pH altos (en general de 8 a 10). La especie dominante a valores de pH altos el  $\text{CO}_3^{2-}$  producido a partir de la desprotonación del  $\text{HCO}_3^-$  preferentemente ligero en  $^{18}\text{O}$ . El ion carbonato isotópicamente ligero producido así es incorporado preferentemente durante la precipitación rápida de aragonito, produciendo señales relativamente ligeras (Kim y O'Neil, 1997, 2005; Kim et al., 2006). El “efecto salino” producido fundamentalmente por las altas concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  en la solución puede producirse bajo determinadas condiciones e influir de manera importante en que la señal de aragonito sea más ligera que la de calcita. El  $\text{Mg}^{2+}$  forma complejos con la fracción de ion bicarbonato (o carbonato en función del pH) preferentemente más pesado en  $^{18}\text{O}$ . Al precipitar aragonito, este solo tiene disponible el bicarbonato (o el carbonato) más ligero y queda empobrecido, mientras que la calcita que precipite, al incorporar  $\text{Mg}^{2+}$  en pequeña proporción, queda enriquecida en  $^{18}\text{O}$  (Kim et al., 2007).

En el presente trabajo se ha utilizado una corrección para muestras aragoníticas de -0.72 ‰ en el fraccionamiento isotópico, asumiendo la posibilidad de un enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$  del aragonito con respecto a la calcita. De la misma manera se utiliza la ecuación de Zhou y Zheng (2003) entendiendo que no refleja precipitación de aragonito en equilibrio con el agua, pero que sí refleja posibles efectos isotópicos derivados de situaciones concretas, como son las de precipitación rápida a partir de una solución con pH alto, así como el posible efecto de altas concentraciones de magnesio en solución.

### 8.3.3. Ecuaciones de fraccionamiento isotópico de $\delta^{13}\text{C}$ : desequilibrio, efectos cinéticos y limitaciones

En cuanto a las ecuaciones que involucran al  $\delta^{13}\text{C}$ , las ecuaciones de Romanek et al. (1992) suponen precipitación de aragonito a bajas tasas, en un rango de temperatura de 10 a 40 °C. Estas ecuaciones predicen el comúnmente observado enriquecimiento en  $^{13}\text{C}$  del aragonito con respecto a la calcita, que llega a ser del 1.7 ‰. Dos posibles problemas podrían aparecer asociados a estas ecuaciones: el primero es que los efectos cinéticos derivados de altas tasas de precipitación y/o de desgasificación provocarían desviaciones de los valores isotópicos con respecto de los del equilibrio, y en consecuencia los valores calculados podrían ser incorrectos; el segundo problema lo plantea el rango de temperaturas, de forma que podría existir incertidumbre con respecto de los valores que pudieran superar los 40 °C. No obstante, en general esta ecuación se podría ajustar bien a los rangos de temperatura del sistema. La ecuación de fraccionamiento isotópico



de carbono entre bicarbonato y dióxido de carbono (Mook et al., 1974) se utiliza aquí asumiendo que el fraccionamiento entre calcita o aragonito y  $\text{HCO}_3^-$  tiende a ser cero, debido a precipitación bajo fuerte desequilibrio. Esta suposición podría ser cierta en, e inmediatamente alrededor del manantial, en el sentido de Kele et al. (2011), pero proporcionaría valores demasiado bajos de temperatura (y altos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ ) conforme aumenta la distancia y se reduce el desequilibrio químico e isotópico. En cualquier caso, teniendo en cuenta la diversidad de procesos y reequilibrios que pueden tener lugar en sistema abierto para las especies del carbono inorgánico disuelto, su uso como paleotermómetro no es, en general, adecuado. Esto no quiere decir que no sea útil para este propósito, sino que sus resultados no son en términos absolutos. No obstante, de los cálculos de temperatura y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$  pueden extraerse otras observaciones y consecuencias de interés, relacionadas con los procesos que tuvieron lugar en el sistema.

#### **8.4. Resultados, comparación de ambas hipótesis y sus implicaciones**

##### **8.4.1. Resultados de los cálculos mediante el fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ a partir de ambas hipótesis, por afloramientos**

Se describen a continuación los resultados obtenidos mediante ambas hipótesis para cada afloramiento. Para facilitar la comparación entre ellos, se dan los rangos de temperatura obtenidos para cada afloramiento mediante el valor de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -3 ‰ (V-SMOW) y los rangos de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (V-SMOW) obtenidos para una temperatura de 20 °C. Asimismo se describen las generalidades, tendencias y peculiaridades del conjunto de datos calculados para cada afloramiento, para finalmente discutir la validez de los rangos de temperatura, fraccionamiento isotópico y  $\delta^{18}\text{O}_w$  obtenidos, así como los rangos más probables de estos para cada afloramiento.

**El Pozo:** La temperatura calculada varía entre 30.41 °C y 12.58 °C mediante la ecuación 1, mientras que varía entre 38.23 y 17.99 °C utilizando la ecuación 2. En ambos casos presentan un rango de fraccionamiento isotópico de entre 27.31 y 31.20 ‰. Los valores de temperatura obtenidos para muestras aragoníticas mediante la ecuación 3 son más bajas que las calculadas para muestras calcíticas, mientras que los cálculos mediante las ecuaciones 1 y 2 proporcionan valores de temperatura homogéneos independientemente de la composición mineralógica. En consecuencia no parece haber diferencia en el fraccionamiento isotópico entre ambos polimorfos y el agua.

En general, los valores de temperatura calculados inferiores a 14 °C aparecen para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w \leq -5$  ‰ (ecuación 1), o bien para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w \leq -6$  ‰ (ecuación 2), para los datos situados en la parte más alta de la Tabla A.1 (Anexos). Valores de temperatura

superiores a 35 °C se obtienen mediante la ecuación 2, para los valores más pesados de  $\delta^{18}\text{O}_w$ , y los datos situados en la parte inferior de la tabla para este afloramiento.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados (y sus correspondientes fraccionamientos isotópicos) varían entre -0.90 ‰ (29.09 ‰) y -4.89 ‰ (29.21 ‰) (ecuación 1) y de -2.19 ‰ (30.39 ‰) y -6.18 ‰ (30.51 ‰) (ecuación 2) (Anexos, Tabla A.2).

El conjunto de los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados mediante la ecuación 1 presenta valores superiores a -2 ‰ para temperaturas iguales o superiores a 25 °C. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  que se encuentran dentro del rango actual para Gran Canaria (-2 a -6 ‰) se corresponden con los calculados a temperaturas inferiores a 25 °C. Mediante la ecuación 2, los valores superiores a -2 ‰ se obtienen para temperaturas iguales o superiores a 30 °C, mientras que los valores inferiores a -6 ‰ se obtienen para temperaturas iguales e inferiores a 15 °C.

Las tendencias mediante ambas hipótesis sugieren valores relativamente bajos de temperatura y valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  relativamente pesados. La temperatura máxima calculada es de 38.23 °C, mientras que la mínima es de 8.53 °C (ecuación 2). Descartando las temperaturas inferiores a 14 °C, la temperatura mínima calculada pasa a ser de 15.70 °C. Parte de los datos muestra valores de temperatura por debajo del rango actual para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  inferiores a -5 ‰. Otra parte de los datos da valores de temperatura relativamente altos para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  superiores o iguales a -3 ‰. Esta variabilidad sugiere que, o bien las temperaturas no fueron constantes, o bien no lo era  $\delta^{18}\text{O}_w$ . El rango de valores de una serie de temperaturas del agua calculadas para  $\delta^{18}\text{O}_w$  constante llegan a ser de aproximadamente 20 °C (Anexos, Tabla A.1), lo cual parece altamente improbable en este contexto. En consecuencia, la mayor parte de la variabilidad sería debida a variaciones en  $\delta^{18}\text{O}_w$ . A  $T_w$  constante se obtienen valores en un rango amplio de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (Anexos, Tabla A.2). La serie de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculada que presenta menor número de valores fuera del rango actual es la obtenida a 25 °C. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados varían entre -1.20 y -5.19 ‰, quedando reducidos a -2.76 a -4.53 ‰ al excluir los valores fuera del rango actual. A 25 °C el fraccionamiento isotópico calculado es de 29.40 a 29.50 ‰ aproximadamente. Los valores de fraccionamiento calculado similares a este rango aparecen en general para  $\delta^{18}\text{O}_w$  de entre -3 y -4 ‰. Los valores de temperatura calculados que se relacionan con estos fraccionamientos isotópicos son de 27.02 a 26.49 °C.

Los valores de temperatura corregidos (Kim y O'Neil, 1997) para muestras aragoníticas (Anexos, Tabla A.1) podrían cuadrar con los valores de temperatura de muestras calcíticas, si bien la variabilidad que se encuentra en  $\delta^{18}\text{O}_w$  hace que esta diferencia sea imperceptible; las temperaturas calculadas mediante la ecuación 3 dan valores muy bajos en comparación con los obtenidos para muestras calcíticas. Esto sugiere que había

muy poco fraccionamiento entre calcita y aragonito, o que este era inexistente.

**Afloramiento 3:** Los rangos de temperatura obtenidos (Anexos, Tabla A.1) varían entre 62.33 y 26.78 °C (ecuación 1), y entre 72.01 y 34.18 °C (ecuación 2). El fraccionamiento isotópico varía en ambos casos entre 21.83 y 28.04 ‰. El cálculo de temperatura sobre muestras aragoníticas mediante la ecuación 3 proporciona valores de temperatura inferiores, que son más próximos a los obtenidos para las muestras calcíticas. Por ejemplo, la temperatura más alta del rango es de 62.33 °C o 72.01 °C (según la ecuación usada) y disminuye hasta 49.84 °C mediante el cálculo con la ecuación 3. En este caso, por tanto, sí parece haber diferencia en el fraccionamiento isotópico entre ambos polimorfos y el agua, afectando en gran medida a las temperaturas calculadas.

En general, los valores de temperatura son superiores a 35 °C para todo el rango de  $\delta^{18}\text{O}_w$  utilizado, mediante ambas ecuaciones. Los valores de temperatura del agua dentro del rango actual son escasos, apareciendo para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  menores o iguales a -6 ‰, es decir, para valores más ligeros que los habituales en la actualidad. Esto sugiere que las temperaturas de formación de este depósito podrían ser relativamente más altas que las de El Pozo (u otros que se describen posteriormente).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y sus respectivos fraccionamientos) a  $T_w$  de 20 °C (Anexos, Tabla A.2), varían entre -4.14 ‰ (29.18 ‰) y -10.49 ‰ (29.37 ‰) (ecuación 1), y entre -5.43 ‰ (30.48 ‰) y -11.78 ‰ (30.68 ‰) (ecuación 2). Calculando los valores isotópicos de oxígeno del agua para muestras aragoníticas (ecuación 3), y combinando los resultados con los obtenidos para muestras calcíticas mediante la ecuación 2, se obtienen valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -5.43 a -10.49 ‰.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados mediante las ecuaciones 1 y 2 son predominantemente inferiores a -6 ‰, obteniéndose incluso valores inferiores a -10 ‰ a bajas temperaturas (15-20 °C). Esto sugiere que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  podrían ser más ligeros que los actuales, e incluso más ligeros que los de la mayoría de los depósitos estudiados.

Las tendencias observadas mediante ambas hipótesis sugiere que, o bien los valores de temperatura eran relativamente altos (y los  $\delta^{18}\text{O}_w$  similares a los actuales), o bien que los valores  $\delta^{18}\text{O}_w$  eran más ligeros (y las temperaturas similares a las actuales). Una tercera posibilidad, combinación de las dos anteriores, es que las temperaturas fueran un poco más altas y los valores isotópicos un poco más ligeros. Los valores de  $T_w$  calculados (Anexos, Tabla A.1) son, en general superiores a 35 °C, llegándose a obtener valores de hasta 72 °C (mediante la ecuación 2). El rango de temperaturas calculadas para un valor constante de  $\delta^{18}\text{O}_w$  es de unos 38 °C. Sin embargo, al calcular para el mismo valor de  $\delta^{18}\text{O}_w$  las temperaturas del agua para las muestras aragoníticas (ecuación 3) se obtienen

valores de temperatura acordes a los obtenidos para calcita y se disminuye el rango de temperaturas a unos 26 °C. No obstante este rango de temperaturas es aún elevado. Los valores de  $T_w$  dentro del rango actual se obtienen para  $\delta^{18}O_w$  iguales o inferiores a -6 ‰. Los valores de  $\delta^{18}O_w$  calculados son en general inferiores al rango actual, comenzando a obtenerse valores dentro del rango para temperaturas superiores a 35 °C.

Si bien las temperaturas calculadas son las más altas del barranco, estos valores podrían no ser tan altos. En consecuencia,  $\delta^{18}O_w$  tendría que ser más ligero que lo predicho por la recta de Gonfiantini et al. (1976). Aguas con  $\delta^{18}O_w$  más ligeros que los que predice dicha recta han sido relacionadas con aguas con elevados contenidos en  $CO_2$  (SPA-15, 1975; Gonfiantini et al., 1976). Aunque estas aguas tuvieran valores (algo) más ligeros de  $\delta^{18}O_w$  que los esperados, la temperatura podría haber sido igualmente alta, al menos en comparación con las de los otros depósitos estudiados. La presencia de abundantes diatomeas en estos depósitos, que presentan tolerancias a temperaturas de 36-39 °C y pH relativamente bajos (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez; 2013), limita la temperatura del agua a valores que no sobrepasarían, en general los 40-45 °C. Estas temperaturas implicarían la existencia de valores ligeros de  $\delta^{18}O_w$ , incluyendo algunos inferiores a -5 o -6 ‰. Las grandes variaciones de temperatura podrían no ser tales, de forma que considerando temperaturas más o menos constantes,  $\delta^{18}O_w$  podría tener una gran variabilidad. Si la mayor parte de la variación fuera debida a la variabilidad de  $\delta^{18}O_w$ , este tendría valores de entre -4 y -8 ‰ para temperaturas de 40-45 °C.

**Afloramiento 2:** Los valores de temperatura obtenidos (Anexos, Tabla A.1) varían entre 54.77 y 26.42 °C (ecuación 1), y entre 64.30 y 33.78 °C (ecuación 2). El valor máximo de temperatura calculado corresponde a una muestra aragonítica y pasa a ser de 44.06 °C (ecuación 3). Este valor es más cercano al del resto de temperaturas obtenidas para muestras predominantemente calcíticas. En todos los casos, el fraccionamiento varía entre 22.99 y 28.12 ‰.

Las temperaturas calculadas presentan una tendencia similar a la del anterior afloramiento, pero inferiores a las de este. Los valores de temperatura del agua calculados que se encuentran dentro del rango actual de temperaturas del agua de Gran Canaria, se obtienen para valores de  $\delta^{18}O_w < -4$  ‰ (ecuación 1), o bien para  $\delta^{18}O_w \leq -5$  ‰ (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}O_w$  (y sus correspondientes fraccionamientos) calculados varían entre -4.06 ‰ (29.18 ‰) y -9.31 ‰ (29.34 ‰) (ecuación 1), y entre -5.35 ‰ (30.48 ‰) a -10.60 ‰ (30.64 ‰) (ecuación 2) (Tabla 8.2).

Los valores de  $\delta^{18}O_w < -6$  ‰ se obtienen para las temperaturas más bajas, mientras que los valores dentro del rango actual se obtienen para temperaturas superiores a 25



°C. Es un caso similar al del afloramiento anterior, pero parece haber un cambio con respecto a este a valores isotópicos del agua más pesados.

Las tendencias observadas mediante ambas hipótesis (H1.1:  $T_w$  para de  $\delta^{18}O_w$  actual; H.2.1:  $\delta^{18}O_w$  a  $T_w$  actual) plantean una situación similar a la del afloramiento anterior, posiblemente reflejando una evolución con respecto a este. Las temperaturas del agua calculadas (ecuación 2) son también altas, aunque en comparación con el anterior, y para un mismo valor de  $\delta^{18}O_w$ , las del afloramiento 2 son claramente inferiores (Anexos, Tabla A.1). El rango de temperaturas calculadas para un mismo valor de  $\delta^{18}O_w$  es de unos 30 °C. Como en el caso anterior, los valores calculados para muestras aragoníticas (ecuación 3) son mucho más parecidos a los calculados para las muestras calcíticas, para el mismo valor de  $\delta^{18}O_w$  (y en consecuencia, de fraccionamiento). Los valores dentro del rango de temperaturas actual comienzan a aparecer para valores de  $\delta^{18}O_w$  iguales o inferiores a -5 ‰. Los valores de  $\delta^{18}O_w$  calculados (Anexos, Tabla A.2) que se encuentran dentro del rango actual, comienzan a ser frecuentes para temperaturas iguales o superiores a 35 °C. No obstante a temperaturas de 45 °C, los valores de  $\delta^{18}O_w$  calculados comienzan a estar por encima del rango actual. Esto sugiere que los valores de  $\delta^{18}O_w$  variarían entre -3.5 y -7 ‰, a temperaturas de 30-35 °C. Estos valores de  $\delta^{18}O_w$  eran iguales o un poco más pesados que los obtenidos para el afloramiento proximal 3, mientras que las temperaturas eran claramente inferiores. Por tanto, parece haber una tendencia entre estos dos afloramientos al enfriamiento de las aguas, y posiblemente a un leve enriquecimiento en  $\delta^{18}O_w$  del agua.

El hecho de que las temperaturas calculadas sobre muestras aragoníticas en estos dos depósitos proporcionen temperaturas más parecidas a las que se obtienen a partir de las muestras calcíticas, es indicativo de que en estos afloramientos se debían producir unas condiciones particulares. La existencia de posibles efectos cinéticos queda de manifiesto. Las asociaciones de diatomeas sugieren que el pH era relativamente bajo (Stockner, 1967, 1968), por lo que mecanismos de fraccionamiento entre bicarbonato y carbonato quedan, en principio, descartados, o son minoritarios. El efecto de altas concentraciones de  $Mg^{2+}$  y la precipitación bajo desgasificación generalmente pasiva podrían tener importancia en los afloramientos 3 y 2 (Kim y O'Neil, 2005; Kim et al., 2006; 2007). La gran cantidad de  $CO_2$  podría influir en una mayor disolución de roca, incorporando más  $Mg^{2+}$ , el cual puede ejercer efectos salinos sobre la señal isotópica, llegando a disminuir el  $\delta^{18}O_w$  en cerca de un 1 ‰ (a 25 °C). El efecto del magnesio podría explicar la relación entre aguas con gas y señales isotópicamente más ligeras de  $\delta^{18}O_w$  que las predichas.

**Afloramiento 1:** Los valores de temperatura calculados (Anexos, Tabla A.1) varían entre 44.11 y 11.87 °C (ecuación 1), y entre 53.11 y 17.16 °C (ecuación 2). Los fraccionamientos

isotópicos en ambos casos son de entre 24.76 y 31.37. En este caso los valores más altos de temperatura aparecen asociados a muestras calcíticas, por lo que las temperaturas obtenidas mediante la ecuación 3 para las muestras aragoníticas de este afloramiento son demasiado bajas en comparación con la calcíticas. Esto sugiere que podría no haber, o ser pequeño, el fraccionamiento entre aragonito y calcita con el agua.

Las tendencias que se observan en las temperaturas calculadas de este afloramiento presentan varias peculiaridades. Se observan valores superiores a 35 °C e inferiores a 14 °C para los mismos valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -4 ‰, calculados mediante la ecuación 1. En el caso de los valores obtenidos mediante la ecuación 2, este solapamiento es aún más evidente.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y sus correspondiente fraccionamientos) calculados (Anexos, Tabla A.2) varían entre -0.72 ‰ (29.09 ‰) y -7.50 ‰ (29.28 ‰) (ecuación 1), y entre -2.02 ‰ (30.38 ‰) y -8.80 ‰ (30.59 ‰) (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados mediante ambas ecuaciones muestran tendencias similares. En ambos casos se obtienen valores superiores e inferiores al rango actual de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (-2 a -6 ‰), para el rango actual de temperaturas del agua subterránea). En general parece que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  más próximos a los actuales se obtendrían a bajas temperaturas. No obstante, es posible la opción de que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  fueran más pesados y las temperaturas más altas, sobre todo teniendo en cuenta una posible tendencia de evaporación desde los afloramientos anteriores.

La coexistencia de valores de temperatura y de  $\delta^{18}\text{O}_w$  aparentemente fuera de los respectivos rangos actuales y la alta variabilidad de estos, podría sugerir la existencia de aguas distintas, o la mezcla de aguas distintas con predominio alternante de una u otra. Algunos de los valores de  $T_w$  calculados para este depósito son anormalmente altos, más parecidos a los de los afloramientos 3 y 2 (Anexos, Tabla A.1). Por ello, estos valores se han dejado aparte, fijando la atención en el resto de datos, que además son mayoritarios. De entre los valores restantes la temperatura máxima calculada es de 33.79 °C y la mínima e 15.40 °C (ecuación 2). Para una serie de  $T_w$  calculadas a  $\delta^{18}\text{O}_w$  constante, el rango de temperatura del agua es de 16 °C, lo cual supone una variación importante. Al contrario de lo que se ha hecho en los depósitos proximales, en este depósito, en posición fluvial no son descartables mayores rangos de temperatura. Por otro lado, la mitad de los datos (excluidos los anormalmente altos), presentan valores muy bajos de  $T_w$  calculada para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -5 ‰, mientras que la otra mitad presenta valores más altos para  $\delta^{18}\text{O}_w$  iguales o inferiores a -3 ‰, y valores dentro del rango actual para  $\delta^{18}\text{O}_w$  -4 y -5 ‰. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (Anexos, Tabla A.2) pertenecientes a las muestras que dan valores de temperatura anormalmente altos también han sido omitidos. Los datos restantes

muestran una tendencia similar a la que ofrecen las temperaturas calculadas. La mitad de los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados presentan valores por encima del rango actual para temperaturas iguales o superiores a 25 °C, mientras que la otra mitad presenta valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  por debajo del rango actual para temperaturas de 15 °C o inferiores. Esta distribución sugiere cambios en ambos, temperatura y  $\delta^{18}\text{O}_w$ , de forma que la mitad de los datos darían temperaturas de entre 15 y 20 °C y  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -3 a -4 ‰ (<-5 ‰), mientras que la otra mitad darían temperaturas de 20-25 °C (alcanzando incluso los 30 °C), y  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -3.5 a <-5 ‰. Ni la corrección de temperatura (Kim y O'Neil, 1997) ni las temperaturas calculadas (ecuación 3) para muestras aragoníticas dan valores semejantes a los de las muestras calcíticas, por exceso o por defecto, respectivamente.

La presencia de temperaturas del agua calculadas anómalas, semejantes a las obtenidas para los afloramientos 3 y 2, así como las variaciones en temperatura y  $\delta^{18}\text{O}_w$  podrían sugerir la mezcla con aguas de mayor temperatura y/o menor  $\delta^{18}\text{O}_w$  en proporciones variables, llegando a predominar en determinados momentos. Las aguas que formaron estos dos últimos depósitos (afloramientos 3 y 2) eran aparentemente de mayor temperatura que el resto, y mostraban valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  más ligeros, en general. Estas aguas debían ser dominantes en el punto donde se sitúa el afloramiento 2, pero solo lo serían eventualmente en el afloramiento 1, como sugieren las escasas temperaturas anormalmente altas obtenidas en este afloramiento. Esto sugiere que, entre los afloramientos 2 y 1 se debía producir el aporte desde varios manantiales, con composiciones isotópicas del agua similares a las del resto de afloramientos de Azuaje, pero diferentes de las del afloramiento 3.

**El Merendero:** Los valores de temperatura calculada (Anexos, Tabla A.1) varían entre 20.94 y 12.17 °C (ecuación 1), y entre 27.60 y 17.51 °C (ecuación 2). En ambos casos los fraccionamientos varían entre 29.29 y 31.29 ‰. Los valores de temperaturas calculados para muestras aragoníticas (ecuación 3) proporcionan valores mucho más bajos a los obtenidos para las muestras calcíticas mediante las otras dos ecuaciones, siendo más homogéneos los valores obtenidos mediante estas para todo el conjunto de muestras del afloramiento, independientemente de su mineralogía.

Los valores de temperatura obtenidos para todo el rango son en general inferiores a 14 °C para  $\delta^{18}\text{O}_w \leq -4$  ‰ (ecuación 1), o bien  $\delta^{18}\text{O}_w < -5$  ‰ (ecuación 2). Los valores de temperatura dentro del rango actual se obtienen para los valores más pesados de  $\delta^{18}\text{O}_w$ .

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y sus correspondientes fraccionamientos) (Anexos, Tabla A.2) varían entre -0.80 ‰ (29.09 ‰) y -2.86 ‰ (29.15 ‰) (ecuación 1), y entre -2.09 ‰ (30.38 ‰) y -4.16 ‰ (30.45 ‰) (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados son superiores a -2 ‰ para temperaturas iguales o superiores a 25 °C. Los valores que se encuentran dentro del rango actual se obtienen para temperaturas inferiores a 20 °C (ecuación 1), o bien iguales o inferiores a 20 °C (ecuación 2).

En general se observan tendencias a bajas temperaturas y  $\delta^{18}\text{O}_w$  relativamente pesados. La temperatura máxima calculada es de 27.60 °C y la mínima de 8.09 °C (ecuación 2). Descartando los valores anormalmente bajos de temperatura, la temperatura mínima calculada pasaría a ser de 14.33 °C (Anexos, Tabla A.1). Los valores de temperatura obtenidos para el valor de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -5 ‰ son bajos, estando varios de ellos incluso fuera del rango actual. Esto sugiere que los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  eran mayores que -5 ‰. El rango de valores de temperatura obtenidos para un valor de  $\delta^{18}\text{O}_w$  constante varían entre 6 y 10 °C, lo cual, como ocurría en el caso anterior parece improbable. Por tanto la mayor parte de esta variabilidad sería debida a variaciones en  $\delta^{18}\text{O}_w$ . Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados (Anexos, Tabla A.2) se encuentran por encima del rango habitual para temperaturas iguales o superiores a 25 °C. Las series de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados que tienen menor número de valores anormalmente altos son los obtenidos para temperaturas de 15 y 20 °C. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  y fraccionamiento calculados a estas temperaturas son, respectivamente de -2.80 a -3.60 ‰ (31.44 a 31.46 ‰) y -3.83 a -4.64 ‰ (30.41 a 30.43 ‰).

Los valores calculados para las muestras aragoníticas mediante la corrección de Kim y O'Neil, (1997) y mediante la ecuación 3 proporcionan valores de temperatura muy diferentes de los obtenidos para las muestras calcíticas. Los valores de temperatura de muestras aragoníticas obtenidas mediante las ecuaciones para calcita (1 y 2) son similares a los de las muestras calcíticas. Esto sugiere que no habría diferencias apreciables en el fraccionamiento isotópico entre calcita y aragonito con el agua.

**La Presilla:** Los valores de temperatura calculados (Anexos, Tabla A.1) varían entre 32.38 y 20.33 °C (ecuación 1), y entre 40.40 y 26.90 °C (ecuación 2). Los fraccionamientos isotópicos varían entre 26.92 y 29.42 ‰ en ambos casos. Las temperaturas calculadas para muestras aragoníticas (ecuación 3) dan valores más bajos que los obtenidos mediante las otras ecuaciones. No obstante, los valores obtenidos mediante la ecuación para muestras aragoníticas arroja valores posibles, al contrario de lo que parece ocurrir en otros casos. La falta de muestras calcíticas en este depósito dificulta la elección de unos rangos de temperatura u otros.

En el conjunto de los valores de temperatura calculados solo aparecen escasos valores inferiores a 14 °C, obtenidos para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  ligeros, inferiores o iguales a -6 ‰, así como escasos valores de temperatura superiores a 35 °C obtenidos mediante valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  iguales o superiores a -2 ‰ (ecuación 1). Mediante la ecuación 2 apenas se



obtienen valores de temperatura inferiores a 14 °C pero sí valores superiores a 35 °C, que se obtienen para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  iguales o superiores a -3 ‰.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  obtenidos (y sus fraccionamientos) (Anexos, Tabla A.2) varían entre -2.72 ‰ (29.16 ‰) y -5.29 ‰ (29.22 ‰) (ecuación 1), y entre -4.02 ‰ (30.44 ‰) y -6.58 ‰ (30.52 ‰) (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados se encuentran dentro del rango actual para temperaturas inferiores a 30 °C, aunque a 15 °C comienzan a aparecer valores ligeramente inferiores a -6 ‰ (ecuación 1), mientras que lo mismo sucede para temperaturas superiores a 20 °C y probablemente inferiores a 35 °C, mediante la ecuación 2.

La temperatura del agua calculada máxima es de 40.40 °C y la mínima de 16.86 °C (ecuación 2) (Anexos, Tabla A.1). No se obtienen  $T_w$  inferiores a 14 °C, pero sí valores superiores a 35 °C, para  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -3 ‰. El rango de temperatura de una serie calculada a  $\delta^{18}\text{O}_w$  constante es de aproximadamente 13 °C, algo inferior al anterior, situado aguas arriba. Por tanto, tampoco puede descartarse la existencia de esta variabilidad en la temperatura para este afloramiento. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  se encuentran dentro del rango actual solo para la serie obtenida a 30 °C, aunque la de 25 °C presenta pocos valores fuera del rango actual. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  variarían entre -2.90 y -4.62 ‰. Si se considera que este depósito fluvial se encuentra ya a cierta distancia de los principales manantiales, y que por tanto podría haber cierta tendencia hacia el equilibrio (o más correctamente, una disminución de los efectos cinéticos), se pueden considerar los datos obtenidos mediante la ecuación 1. En esta situación, la mayor parte de los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados (Anexos, Tabla A.2) se encontrarían dentro del rango actual para temperaturas de 20-25 °C, con  $\delta^{18}\text{O}_w$  comprendidos entre -3.57 y -5.03 ‰. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de entre -3 y -4.5 ‰ parecen estar en consonancia con los de otros afloramientos. Los rangos de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados mediante ambas ecuaciones de fraccionamiento isotópico calcita-agua presentan valores dentro de ese rango. Las temperaturas podrían estar, en consecuencia, alrededor de los 25 °C. Las correcciones y cálculos para muestras aragoníticas no proporcionan valores de temperatura próximos a los obtenidos mediante muestras calcíticas, si bien este depósito es mayoritariamente aragonítico.

**Afloramientos distales:** Los valores de temperatura obtenidos (Anexos, Tabla A.1) varían entre 22.25 y 26.51 °C (ecuación 1), y entre 29.08 y 33.88 °C (ecuación 2). En ambos casos los fraccionamientos varían entre 29.00 y 28.10 ‰.

Las temperaturas calculadas para todo el rango de  $\delta^{18}\text{O}_w$  son inferiores a 14 °C solo para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  iguales o inferiores a -6 ‰ (ecuación 1). Únicamente aparecen valores de temperatura superiores a 35 °C para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  iguales o superiores a

-2 ‰ (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  (y sus respectivos fraccionamientos) (Anexos, Tabla A.2) varían entre -3.16 ‰ (29.16 ‰) y -4.08 ‰ (29.18 ‰) (ecuación 1), y entre -4.45 ‰ (30.45 ‰) y -5.37 ‰ (30.48 ‰) (ecuación 2).

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  dentro del rango actual se obtienen para valores de  $T_w$  inferiores a 30 °C (ecuación 1), y para valores superiores a 15 °C e inferiores a 35 °C (ecuación 2).

La temperatura máxima calculada es de 33.88 °C y la mínima de 18.90 °C (ecuación 2). El rango de temperaturas calculadas para un valor constante de  $\delta^{18}\text{O}_w$  es de aproximadamente 4 °C. No se obtienen valores de temperatura inferiores ni superiores al rango actual (Anexos, Tabla A.1). La única serie de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados que no presenta valores fuera del rango actual es la obtenida para una temperatura de 25 °C, con valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  comprendidos entre -3.45 y -4.38 ‰. Considerando una mayor tendencia hacia el equilibrio, los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados mediante la ecuación 1 se encuentran por encima del rango actual para valores de temperatura iguales o superiores a 25 °C (Anexos, Tabla A.2), lo cual sugiere temperaturas más próximas a 20 °C, así como  $\delta^{18}\text{O}_w$  de entre -3.16 y -4.08 ‰, similares o ligeramente más pesados que los de los depósitos medios, situados aguas arriba. Por tanto, para un valor de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -4 ‰ la temperatura media sería de 26.57 °C (ecuación 2) y de 20.05 a 24.70 °C para valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  de -3 y -4 ‰ (ecuación 1).

#### 8.4.1.1. Síntesis de valores de temperatura y $\delta^{18}\text{O}_w$ calculados

En resumen, los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  se encuentran generalmente entre -3 y -4.5 ‰, que es el rango más habitual para las aguas subterráneas actuales de la cuenca de Azuaje-Moya (Gonfiantini et al., 1976). Los valores de temperatura calculados son en general similares a los observados en aguas subterráneas actuales de Gran Canaria (SPA-15, 1975; Gonfiantini et al., 1976; Custodio et al., 1987; Gasparini et al., 1990), así como los medidos en los manantiales residuales de la zona desde finales del siglo XIX a mediados del XX (Sociedad de Amigos del País, 1869; Instituto de Higiene, 1931; Instituto Provincial de Sanidad, 1946) y los medidos por nosotros mismos en la Fuente Santa (20-25 °C, que en algunos casos concretos llegan a ser de 30-35 °C).

Por tanto, los valores de temperatura y  $\delta^{18}\text{O}_w$  de las aguas que formaron los carbonatos eran, en general, similares a las actuales. La excepción la constituyen los manantiales relacionados con el afloramiento 3, donde temperaturas más altas de las habituales podrían ser debidas a fuentes de calor, o bien a accidentes (fracturas) que conectaban la

superficie con zonas del acuífero relativamente profundas.

#### *8.4.1.2. Síntesis de las tendencias de variación de temperatura y $\delta^{18}O_w$ a lo largo del sistema*

Desde el afloramiento proximal 3 al afloramiento medio de La Presilla se observa una tendencia de disminución de temperatura. Desde La Presilla hasta los distales la temperatura parece equilibrarse en el entorno de los 20-25 °C. La temperatura del agua tiende a igualarse con la temperatura del aire, lo cual en la actualidad supone en el fondo del barranco aproximarse a entre 18 y 20 °C. Es posible que la temperatura del agua a la que se formaron los depósitos distales fuera más cercana a esta última.

Considerando los depósitos en su conjunto no parece haber una tendencia fuerte de evaporación, ya que aparentemente la señal isotópica del agua se mantiene constante dentro de un rango, desde los depósitos proximales a los distales. Esta tendencia de evaporación se reconoce entre los afloramientos 3 y 2, pero sería complicado detectarla en la distancia por la probable mezcla de las aguas aportadas por los manantiales situados aguas abajo del afloramiento 2. La mezcla de aguas sería frecuente en posición fluvial, en la parte superior del área de estudio (depósitos medios), pero no así en los distales, en los que el agua sería el resultado de la mezcla de aguas que se produce en la zona de los depósitos medios.

#### **8.4.2. Resultados de los cálculos mediante el fraccionamiento isotópico de $\delta^{13}C$ a partir de ambas hipótesis, por afloramientos**

Se describen a continuación, para cada afloramiento, los resultados más relevantes del cálculo derivado de la señal isotópica de carbono mediante (i) la ecuación de fraccionamiento entre calcita y  $CO_{2(g)}$  (ecuación 4; Romanek et al., 1992) aplicada a la totalidad de las muestras independientemente de su composición mineralógica (es decir, asumiendo que tanto calcita como aragonito tienen el mismo fraccionamiento isotópico respecto del  $CO_{2(g)}$ ), (ii) las ecuaciones de fraccionamiento isotópico de aragonito- $CO_2$  (ecuación 4) y entre calcita- $CO_2$  (ecuación 5), según corresponda, y (iii) la ecuación de fraccionamiento isotópico entre bicarbonato y  $CO_2$  (ecuación 6; Mook et al., 1972), asumiendo la hipótesis de precipitación bajo (fuerte) desequilibrio.

**El Pozo:** Las temperaturas calculadas (Anexos, Tabla A.3) varían entre 31.61 y -38.64 °C (ecuación 4), entre 29.83 y -58.23 °C (ecuaciones 4 y 5) y entre 21.07 y -50.88 °C (ecuación 6). El fraccionamiento varía en todos los casos entre 8.38 y 18.90 ‰. El método que aporta un mayor número de valores dentro del rango actual de temperatura del agua, a

$\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  constante, es el que combina las ecuaciones 4 y 5, sugiriendo la diferencia de fraccionamiento entre calcita y aragonito con el  $\text{CO}_{2(g)}$ . Las  $T_w$  calculadas (y sus respectivos fraccionamientos isotópicos) que se encuentran dentro del rango actual de temperaturas son las obtenidas para  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  de -2 ‰ (21.82-21.61 °C; 11.04-14.89 ‰) y -3 ‰ (14.10-23.90 °C; 12.05-15.89 ‰), mediante las ecuaciones 4 y 5. Los valores de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  calculados (y los fraccionamientos relacionados) (Anexos, Tabla A.4) son generalmente superiores a -2 ‰ para temperaturas iguales o superiores a 25 °C, variando entre -4.13 y 1.04 ‰ (11.91-11.85 ‰) a 15 °C, y entre -3.48 y 1.69 ‰ (11.20-11.26 ‰) a 20 °C (ecuaciones 4 y 5). Como ocurriría con las temperaturas calculadas, los valores de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  son más parecidos entre sí cuando se utilizan las ecuaciones de calcita y aragonito, que cuando se usa solo la ecuación para calcita. Los valores de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  obtenidos mediante la ecuación 6 son casi en su totalidad superiores a -2 ‰, y frecuentemente positivos.

**Afloramiento 3:** Las temperaturas calculadas (Anexos, Tabla A.3) mediante el uso de las ecuaciones 4 y 5 presentan valores muy dispares. El rango para una serie de temperaturas calculadas a  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  constante es de unos 36 °C. Sin embargo, utilizando únicamente la ecuación de fraccionamiento isotópico entre calcita y  $\text{CO}_2$  (ecuación 4), se obtienen menores rangos para cada serie, y los valores derivados de las muestras aragoníticas son más parecidos a los de las muestras calcíticas. Esto sugiere que, en este caso, no había diferencias en el fraccionamiento isotópico de carbono entre calcita y aragonito con el  $\text{CO}_{2(g)}$ . Los valores de  $T_w$  calculados tienden a estar dentro del rango actual para  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  de -4 y -5 ‰ (ecuación 4), o de -3 y -4 ‰ (ecuación 6). Los valores de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  calculados (Anexos, Tabla A.4) se encuentran dentro del rango habitual (-2 a -6 ‰; Albert et al., 1986; Custodio et al., 1987) para temperaturas superiores a 15 °C e inferiores o iguales a 35 °C (ecuación 4). Mediante la ecuación 6, la mayoría de los valores de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  calculados se encuentran dentro del rango habitual, pero el mayor número de valores en rango se observa para temperaturas iguales o inferiores a 25 °C.

**Afloramiento 2:** En este depósito sucede algo similar a lo observado en el anterior, donde las  $T_w$  calculadas (Anexos, Tabla A.3), mediante el uso exclusivo de la ecuación de fraccionamiento entre calcita y  $\text{CO}_{2(g)}$  para todas las muestras, independientemente de su mineralogía, da valores más parecidos entre sí. Esto sugiere que no habría diferencias en el fraccionamiento isotópico de carbono entre calcita y aragonito con el dióxido de carbono. Las series de temperatura calculadas a  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  constante que presentan mayor número de valores dentro del rango actual son las obtenidas para  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$  de -2 y -3 ‰ (ecuación 4), y superiores a -2 ‰ (ecuación 6). Las temperaturas calculadas varían entre 20.0-46.8 °C ( $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)} = -2$  ‰) y 11-65-38.5 °C ( $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)} = -3$  ‰) (ecuación 4) y entre 10.8 y 40.67 °C ( $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)} = -2$  ‰) (ecuación 6). Los valores calculados de  $\delta^{13}\text{CCO}_{2(g)}$



(Anexos, Tabla A.4) mediante la ecuación de fraccionamiento calcita- $\text{CO}_{2(g)}$  (ecuación 4) se encuentran dentro del rango habitual para temperaturas inferiores a 30 °C, siendo los valores pesados, de entre -2 y -3 ‰. Los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  calculados mediante la ecuación 6 solo se encuentran dentro del rango habitual a temperaturas de 15 °C, con valores generalmente pesados, de entre -2 y -3.5 ‰.

**Afloramiento 1:** Los valores de  $T_w$  calculados (Anexos, Tabla A.3) son absolutamente heterogéneos, con valores tanto por encima como por debajo del rango actual de temperaturas, para una serie calculada a  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  constante, mediante el uso de cualquiera de las ecuaciones utilizadas. Los valores tienden tímidamente a estar dentro del rango actual de temperaturas para valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  superiores a -2 ‰. Se obtienen numerosos valores de  $T_w$  negativos, sobre todo para las series calculadas con los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  más ligeros. En este caso los rangos para una serie de temperaturas calculadas a  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  constante son ligeramente menores utilizando las ecuaciones 4 y 5, sugiriendo que existieron diferencias en el fraccionamiento isotópico de  $^{13}\text{C}$  entre calcita y aragonito con respecto del  $\text{CO}_{2(g)}$ . Los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  calculados (Anexos, Tabla A.4) son en general pesados, superiores a -2 ‰, aunque se obtienen algunos valores ligeros, incluso inferiores a -6 ‰ (ecuaciones 4 y 5). Una tendencia similar se observa en las  $T_w$  calculadas mediante la ecuación 6. Es decir, en este caso solo se puede decir que, aparentemente, se da una tendencia hacia  $T_w$  bajas y  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  pesados.

**El Merendero:** En este caso, prácticamente ningún valor de  $T_w$  calculada (ecuaciones 4-6) se encuentra en el rango actual, estando mayoritariamente por debajo de este (< 14 °C), e incluso dando valores negativos (Anexos, Tabla A.3). De igual forma, casi todos los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  calculados (Anexos, Tabla A.4) son mayores de -2 ‰, mediante cualquiera de las ecuaciones utilizadas. Como en el caso anterior, solo se puede decir que aparentemente la tendencia es a temperaturas por debajo del rango actual y valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  pesados.

**La Presilla:** Los valores de  $T_w$  calculada (Anexos, Tabla A.3) varían entre 41.47 y -13.57 °C (ecuaciones 4 y 5), entre 28.93 y -30.79 °C (ecuación 4) y entre 20.10 y -32.67 °C (ecuación 6). Los valores de  $T_w$  dentro del rango actual se obtienen para valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  de -3 a -4 ‰ (ecuaciones 4 y 5), -2 a -3 ‰ (ecuación 4) y superior a -2 ‰ (ecuación 6). Los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  calculados (Anexos, Tabla A.4) se encuentran dentro del rango actual para  $T_w$  inferiores a 30 °C (ecuaciones 4 y 5), inferior a 25 °C (ecuación 4), e igual o inferior a 15 °C (ecuación 6).

**Depósitos distales:** Las  $T_w$  calculadas (Anexos, Tabla A.3) son de 53-18 a -1.08 °C (ecuación 4), y de 48.69 a -9.20 °C (ecuación 6). Las temperaturas calculadas se encuentran dentro del rango actual para valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  de -4 a -5 ‰, en algún caso de -3 ‰ (ecuación 4), y entre -3 y -4 ‰ (ecuación 6). Los valores de  $\delta^{13}\text{Cco}_{2(g)}$  calculados (Anexos, Tabla A.4)

se encuentran, en general, dentro del rango habitual, entre -3.5 y -5 ‰. No obstante las series con mayor número de valores en dicho rango son las calculadas a temperaturas de 20-30 °C (ecuación 4), o de 15-20 °C (ecuación 6).

## 8.5. Discusión de los resultados de los cálculos isotópicos

### 8.5.1. Diferencias isotópicas entre aragonito y calcita y su posible significado

En el cálculo mediante isótopos de oxígeno se observaba un efecto isotópico claro y opuesto al comúnmente observado entre calcita y aragonito en los afloramientos 3 y 2, y que parece ajustarse al descrito por Zhou y Zheng (2003), sean cuales sean las causas. En el resto de afloramientos o bien no se observaban diferencias en el fraccionamiento entre aragonito y calcita, o estas eran muy pequeñas, y en consecuencia inapreciables a la resolución de los cálculos. Estos podrían presentar el comportamiento comúnmente observado de ligero enriquecimiento en oxígeno pesado del aragonito con respecto a la calcita (Tarutani et al., 1969; Grossman y Kü, 1986; Kim y O'Neil, 1997). En el cálculo mediante  $\delta^{13}\text{C}$  se observan tendencias diferenciadas, pero distintas de las obtenidas mediante  $\delta^{18}\text{O}$ . Los afloramientos 3 y 2 no presentan diferencias en  $T_w$  ni  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$  calculados entre aragonito y calcita, mientras que en el resto de afloramientos proximales y medios parece haber enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$  en el aragonito con respecto a la calcita.

En conjunto, los depósitos proximales y medios (exceptuando afloramientos 3 y 2) presentarían las tendencias comúnmente observadas de enriquecimiento en  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del aragonito con respecto de la calcita, que se relacionarían con condiciones de precipitación en (o cerca de) el equilibrio, a temperaturas inferiores a 40 °C (Grossman y Kü, 1986; Romanek et al., 1992; Kim y O'Neil, 1997). Esto sugeriría a su vez la intervención de relaciones Mg/Ca superiores a 1 para la formación de aragonito (De Choudens-Sánchez y González, 2009).

Por otro lado, la ausencia de diferencias en la señal isotópica de aragonito y calcita en  $\delta^{13}\text{C}$ , así como en los valores calculados de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ , podría deberse a varias razones:

(1) La ecuación de Zhou y Zheng (2003) relaciona fraccionamientos y temperaturas para un rango de temperatura de 0-70 °C, pero sus resultados han sido fuertemente discutidos para temperaturas iguales o inferiores a 40 °C (Kim y O'Neil, 2005). La ecuación podría no funcionar adecuadamente para temperaturas bajas. Por otro lado, lo cierto es que al aplicar esta ecuación sobre las muestras aragoníticas, las temperaturas obtenidas son mucho más parecidas (e incluso inferiores) a las obtenidas para las muestras calcíticas. Es decir, esta ecuación funciona en este caso, al menos en apariencia.

(2) Se podrían haber producido diferentes efectos cinéticos como precipitación rápida de aragonito a pH altos (superiores a 8), o efectos isotópicos salinos relacionados con altas concentraciones de  $Mg^{2+}$  (u otros cationes) (Kim y O'Neil, 1997, 2005; Kim et al., 2006, 2007). La situación de pH alto puede ser descartada en principio, ya que las asociaciones de diatomeas encontradas en estos depósitos sugieren pH ligeramente ácidos (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez, 2013). Por el contrario, un posible efecto del  $Mg^{2+}$  no puede ser totalmente descartado, ya que explicaría, como se vio en secciones anteriores, el enriquecimiento en isótopo pesado de oxígeno de la calcita con respecto del aragonito. Si el  $Mg^{2+}$  formara complejos con el bicarbonato no solo más pesado en oxígeno, sino también en carbono, el efecto del  $Mg^{2+}$  explicaría también la ausencia de fraccionamiento en  $\delta^{13}C$ . El aragonito habitualmente es más pesado un 0.7 ‰ en  $\delta^{18}O$  y un 1.7 ‰ en  $\delta^{13}C$  que la calcita, para temperaturas inferiores o iguales a 40 °C (Romanek et al., 1992; Kim y O'Neil, 1997). La diferencia pequeña en el isótopo de oxígeno podría ser revertida e incluso invertida con facilidad. Es decir, hay efectos cinéticos comunes que pueden variar la señal isotópica en más de un 1 ‰ (Mickler et al., 2004; Kele et al., 2011). Por el contrario, la diferencia en  $^{13}C$  es relativamente grande, de forma que la acción de efectos cinéticos puede disminuir dicha diferencia pero no invertirla, de forma que se igualan los fraccionamientos para ambos polimorfos. Sin embargo, todos estos efectos se observan a pH relativamente altos y temperaturas por debajo de los 40 °C (Romanek et al., 1992; Kim y O'Neil, 1997; Zhou y Zheng, 2003). Esta situación no parece cuadrar con la encontrada en el afloramiento 3, donde las asociaciones de diatomeas sugieren un pH relativamente ácido (Soler-Onís y Ojeda-Rodríguez, 2013), y las temperaturas eran aparentemente altas, pudiendo superar los 40 °C, si bien tampoco serían mucho más altas. Esto podría apuntar en dirección a un efecto derivado de la presencia de cantidades importantes de  $Mg^{2+}$ .

Una opción posible es que aragonito y calcita no co-precipitaran, sino que se formaran en momentos y/o lugares diferentes del depósito, e incluso en condiciones de diagénesis (temprana). En consecuencia, las condiciones de precipitación de uno y otro habrían sido diferentes. La señal de  $\delta^{18}O$  más pesada que la del aragonito y la tendencia a señales similares de  $\delta^{13}C$  que presenta la calcita, podrían deberse a que esta se formó en condiciones de mayor evaporación. Teniendo en cuenta que el afloramiento 3 es coetáneo al resto, este se encontraría bajo las mismas condiciones ambientales que los demás. En consecuencia, las aguas de los manantiales del afloramiento proximal 3 tenían mayor temperatura que las del resto de depósitos, favoreciendo una mayor evaporación en comparación con los demás.

En síntesis, la precipitación de aragonito se vería favorecida a temperaturas superiores

a 40 °C, habiendo además menor fraccionamiento isotópico a mayores temperaturas, mientras que la calcita tendería a formarse a temperaturas por debajo de los 40 °C y con mayores fraccionamientos isotópicos, a lo que habría que añadir el papel de diferentes efectos cinéticos como los de la desgasificación de CO<sub>2</sub> (*destilación Rayleigh*), o la evaporación entre otros (Mook, 2000; Mickler et al., 2004; Kele et al., 2011). Sin embargo, en el afloramiento 2, situado inmediatamente aguas abajo del 3, así como en el resto de depósitos proximales y medios se forma aragonito a temperaturas inferiores, por lo que el papel de las altas relaciones Mg/Ca tuvo que ser muy importante en general, lo cual pudo también condicionar la señal isotópica.

### 8.5.2. Origen del CO<sub>2</sub> y sus implicaciones

Los valores calculados de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$ , obtenidos para los depósitos proximales y medios, son generalmente pesados ( $> -2 \text{ ‰}$ ), e incluso positivos en muchos casos. Los valores dentro del rango habitual de  $-2$  a  $-6 \text{ ‰}$  solo se obtendrían para temperaturas inferiores a 15 °C, que no son frecuentes en las aguas subterráneas de Gran Canaria. Al no disponer de muestras de alrededor de los manantiales, sino de aguas abajo de estos, se podría producir la desgasificación de CO<sub>2</sub> con precipitación de CaCO<sub>3</sub>, lo cual llevaría a valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  más pesados (Mook, 2000; Mickler et al., 2004). Los valores pesados en general, e incluso positivos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  son comunes en el DIC de aguas subterráneas y en el CO<sub>2(\text{g})</sub> de áreas volcánicas (Gonfiantini et al., 1976; Albert et al., 1986; Custodio et al., 1987; Gasparini et al., 1990; Soler et al., 2004; D'Alessandro et al., 2007; Frondini et al., 2008; Federico et al., 2010). No obstante, estas señales pesadas podrían deberse a la modificación a partir de distintos procesos bien relacionados con la desgasificación magmática, o bien con procesos hidrotermales, o más ampliamente, hidrogeológicos o debidos a la interacción entre agua, roca volcánica y gas (Barry et al., 2014; Stefánsson et al., 2016).

Por otro lado los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  de los depósitos distales son más ligeros que los observados en depósitos proximales y medios, en lugar de enriquecerse en <sup>13</sup>C como era de esperar después de la desgasificación prolongada. A la hora de abordar esta aparente contradicción, hay que tener en cuenta varios condicionantes: (1) la temperatura del agua era inferior en los depósitos distales que en los proximales y medios; (2) el pH era probablemente más alto; (3) había aportes de agua desde el último afloramiento medio (La Presilla) hasta el final de la zona superior del área de estudio. Siguiendo un esquema simple, la desgasificación de CO<sub>2</sub> seguida de la precipitación de carbonato cálcico da lugar a un  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  más pesado, que produce un reequilibrio de las especies del DIC a valores más pesados (Mook, 2000; Mickler et al., 2004). La siguiente desgasificación produce un carbonato cálcico más pesado, y así sucesivamente. Pero si además la

temperatura disminuye, el fraccionamiento entre las distintas especies aumenta. Más aún, si hay un incremento en el pH, llegando a valores de 8 o superiores, se comienza a producir la desprotonación del bicarbonato para dar carbonato, que es un poco más ligero isotópicamente (menos de 1 ‰ a 20 °C), de forma que altas tasas de precipitación podrían favorecer la incorporación de carbonato ligeramente empobrecido en  $^{13}\text{C}$  (Mook, 2000; Kim y O'Neil, 1997, 2005).

Todo esto conduce a que los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  calculados para depósitos proximales y medios no son compatibles con los que se obtienen en los distales, incluso considerando las diferentes temperaturas de cada uno, para una trayectoria de desgasificación guiada por un proceso del tipo *destilación Rayleigh* y precipitación de carbonato cálcico. Altas concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  pueden producir una retirada extra de isótopos pesados vía formación de complejos con la fracción más pesada de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , lo que podría explicar las señales isotópicas calculadas. Por otro lado, el aporte de aguas desde manantiales próximos al cauce (con poco recorrido del agua desde el manantial al cauce, y por tanto poco desgasificada) desde aguas abajo de La Presilla hasta el final de la zona superior del área de estudio, podría haber provocado una disminución del  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  y del  $\text{CO}_2$  en equilibrio con él. Esto explicaría los valores más bajos, pero dentro del rango habitual, de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  que se obtienen a partir de las muestras distales. Lo que no explica es la baja variabilidad de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcita}}$  obtenidos a lo largo de la zona inferior del área de estudio. Esto sugiere también que en depósitos proximales y medios se observan las consecuencias de una fuerte desgasificación, precipitación de carbonato cálcico y mezcla de aguas que han sufrido ya ambos (desgasificación y precipitación), por tanto aportando valores pesados en todos los casos. Desde el final de la zona superior y a lo largo de toda la zona inferior probablemente se aportó agua que por su poco recorrido estaba poco desgasificada, a un caudal de agua que ya debía de tener una temperatura aproximada a la ambiental (por tanto, sin cambios significativos de temperatura), en condiciones generales de menor pendiente, mayor pH y menor desequilibrio químico e isotópico.

Las señales de  $\delta^{13}\text{C}$  de los carbonatos de Azuaje, así como los fraccionamientos isotópicos (y temperaturas del agua) calculadas, serían compatibles con la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  predominantemente inorgánica, reforzando la idea del papel de los microorganismos y las mallas microbianas como sustratos favorables para dicha precipitación.

### **8.6. Conclusiones parciales del capítulo**

En general las temperaturas del agua en los depósitos proximales y medios fueron superiores a 20 °C y generalmente inferiores a 30 °C. La excepción la constituyen el



afloramiento 3 (proximal) con temperaturas máximas de hasta 45 °C, y el afloramiento 2 (medio) con temperaturas máximas de hasta 40 °C. En los depósitos distales las temperaturas serían similares a la temperatura ambiental, cercanas a 20 °C o en general, inferiores a 25 °C.

Los depósitos de los afloramientos 3 y 2 se formaron a partir de aguas de mayor temperatura, mientras que la temperatura del agua fue menor en el afloramiento 1. Esto sugiere que entre los afloramientos 2 y 1 se producía mezcla de aguas por la incorporación desde otros manantiales. Se produce una tendencia de enfriamiento desde el afloramiento 3 hacia aguas abajo, con evaporación subordinada.

En general, las temperaturas calculadas son semejantes a las medidas en los últimos manantiales activos de la zona, a excepción del afloramiento 3, que muestra temperaturas ligeramente superiores a las actuales, observándose una tendencia de enfriamiento del agua (y probable evaporación) desde este afloramiento hacia aguas abajo.

Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados parecen estar, en general entre -3 y -4.5 ‰, siendo semejantes a los actuales. Los valores más ligeros obtenidos para algunos afloramientos podrían deberse a la combinación de efectos isotópicos relacionados con el  $\text{Mg}^{2+}$  junto con el fraccionamiento isotópico a mayores temperaturas que en el resto.

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$  calculados son en general más pesados que los relacionados frecuentemente con  $\text{CO}_2$  de origen volcánico, por lo que podrían estar reflejando los efectos de procesos cinéticos de desgasificación de  $\text{CO}_2$  y precipitación de  $\text{CaCO}_3$  (*destilación Rayleigh*) tras salir el agua del manantial, o bien los efectos de esa desgasificación y precipitación de carbonato dentro del acuífero (fracturas). En cualquier caso, son asimilables a valores de origen magmático, tras sufrir procesos derivados de la interacción con el agua subterránea. Por otro lado, los valores obtenidos para los depósitos distales podrían indicar condiciones de mayor equilibrio, así como una señal isotópica más ligera por mezcla con aguas menos desgasificadas, aguas abajo del último afloramiento medio.

El aragonito se formó principalmente como consecuencia de las altas tasas  $\text{Mg}/\text{Ca}$ , aunque en los afloramientos 3 y 2 también contribuyó la temperatura. En ambos casos se observan comportamientos isotópicos diferentes, como reflejan los cálculos realizados.

Las aguas de los afloramientos 3 y 2 serían isotópicamente similares a las del resto, pero con mayores temperaturas, sugiriendo un ascenso más rápido (sin reequilibrio de temperatura) desde cierta profundidad en el acuífero, hasta la superficie.

## 9. Discusión

### **9.1. Significado paleoambiental de los depósitos carbonáticos del Barranco de Azuaje**

#### **9.1.1. Clima y formación de los depósitos**

La formación de travertinos y tobas no está ligada a un clima en concreto, sino que las condiciones necesarias para la formación de estos depósitos se pueden alcanzar en distintos contextos climáticos (Pentecost, 2005; Pedley, 2009; Okumura et al., 2012, 2013a, b; entre otros).

De una forma general y simplista, se puede decir que, para que se formen travertinos y /o tobas es necesaria una recarga del acuífero suficiente como para mantener los manantiales activos, al menos durante parte del año y en períodos de varios años. Por otro lado, esta recarga no puede ser tan elevada que provoque la dilución en las aguas subterráneas, ya que en ese caso no se formarían los carbonatos. Estos límites son relativos, ya que no solo dependen del clima, sino también de parámetros como temperatura y pH del agua, permeabilidad de las rocas del acuífero y la solubilidad de estas (y de sus componentes), entre otros.

De esta manera, en contextos áridos y semiáridos la formación de este tipo de depósitos carbonáticos está ligada a períodos relativamente más húmedos, aunque esta norma presenta excepciones, por lo que debe ser tomada con cautela (Viles et al., 2007; Sancho et al., 2015; Ibarra et al., 2015). En contextos climáticos húmedos la formación de travertinos y tobas estaría ligada a períodos relativamente más áridos, o bien a una elevada disolución de roca del acuífero en contextos kársticos (Horvatinčić et al, 2003; Gradziński et al., 2013).

En el caso de los depósitos de Azuaje, las alternancias y variaciones de facies, junto con los rasgos erosivos de menor orden, sugieren una estacionalidad marcada como se vio en el Capítulo 4. Dicha estacionalidad estaría caracterizada por un período de estiaje (verano) y otro de lluvias frecuentemente torrenciales (invierno) semejante al actual, como se describe en el Capítulo 3.

La presencia de depósitos clásticos en la base de los carbonatos fluviales del barranco parece sugerir condiciones de mayor energía que las que produjeron, en general, los rasgos erosivos de menor orden en los carbonatos. La escasez de detríticos en general, en

los carbonatos también sugiere una menor energía durante el período de formación de estos. Además, tras el fin de la sedimentación se produce una incisión de los depósitos. Todo esto indica que las condiciones durante el período de formación de los carbonatos eran diferentes de las que hubo previa y posteriormente. Más aún, los depósitos colgados (proximales) indican el funcionamiento de los manantiales a distintas altitudes sobre las laderas. En consecuencia, el nivel piezométrico debía estar necesariamente más alto que en la actualidad.

Los restos fósiles de plantas encontrados a lo largo de todos los depósitos carbonáticos del barranco, representan dos tipos de asociaciones: una vegetación de ribera localizada en el fondo del barranco y un bosque termófilo de afinidad mediterránea en las laderas, como se discutió en el Capítulo 4. Además el cinturón de bosque termófilo pudo alcanzar cotas inferiores que las que podría alcanzar potencialmente en la actualidad, de acuerdo con los mapas de vegetación potencial de la isla (Grafcán). Esto sugiere condiciones de mayor humedad que las actuales para el área de estudio.

En resumen, los travertinos y tobas del Barranco de Azuaje se formaron cuando la tasa de entrada de detríticos era baja, el nivel piezométrico estaba más alto que el actual, bajo un régimen climático similar al actual, pero en condiciones de mayor humedad, y en condiciones de menor energía que las de momentos anteriores y posteriores a su depósito.

No obstante, hay varias cuestiones que puntualizar. En primer lugar, la mayor humedad y en consecuencia la distribución a cotas más bajas de la vegetación termófila, puede explicarse por la presencia y funcionamiento de los numerosos manantiales a lo largo del tramo de barranco situado en la zona superior del área de estudio. Actualmente no funciona casi ningún manantial y el aporte de agua al interior del barranco es muy limitado, por lo que el barranco en este sector es hoy más árido de lo que lo fue durante el período de formación de los carbonatos.

Otra cuestión a tratar es la aparente diferencia de régimen energético antes, durante y después de la formación de los depósitos carbonáticos. Si bien la historia de este y otros barrancos es fundamentalmente erosiva (Menéndez et al., 2008), existen varios detalles a tener en cuenta. Uno de ellos es la existencia de la lava de fondo de barranco. La erupción de Doramas ( $2420 \pm 40$  a BP) y el emplazamiento de la lava de fondo de barranco (Rodríguez-Gonzalez et al., 2009), provocó probablemente un incendio. Como consecuencia de la deforestación, la erosión pudo verse incrementada en el área, disminuyendo progresivamente con el tiempo, a medida que se recuperaba el bosque termófilo. El inicio de la sedimentación carbonática se habría producido tras la recuperación de la cobertura vegetal, coincidiendo con una disminución en la entrada

de material detrítico. En consecuencia, el aparente cambio en las condiciones podría no tener relación con el clima o el régimen de lluvias, sino con factores locales, como es la pérdida y posterior recuperación de la cobertera vegetal.

Un nivel piezométrico más alto podría implicar condiciones de mayor humedad y recarga del acuífero más efectiva que en la actualidad. No obstante, es necesario contextualizar la situación climática general durante el período de depósito. Como se describe en el Capítulo 7, alrededor de 6.0-5.0 ka BP se produjo un cambio en el clima desde unas condiciones relativamente húmedas a unas condiciones áridas que prevalecen en la actualidad. La situación previa a este límite es la de un régimen climático controlado por el monzón africano (Período Húmedo Africano, AHP de sus siglas en inglés), como consecuencia de que la Zona de Convergencia Intertropical alcanzaba posiciones más septentrionales que la actual. Las Islas Canarias se encontraban situadas en el límite septentrional del cinturón de lluvias monzónico de África Occidental (Wanner et al., 2008). A partir del Holoceno Medio la Zona de Convergencia Intertropical se desplaza hacia el sur, haciendo el cinturón de lluvias monzónico más estrecho. En consecuencia, las Islas Canarias dejan de estar bajo la influencia monzónica, se pasa a una situación de mayor aridez y a un funcionamiento climático semejante al actual. Es en este momento cuando se forman los depósitos carbonáticos de Azuaje. Sería esperable que el acuífero se encontrara sobresaturado de agua durante el AHP, como ocurre en áreas actuales bajo el dominio del monzón en latitudes tropicales y subtropicales (Kafri y Yechieli, 2010). Posteriormente la situación cambia a un régimen de lluvias torrenciales restringido a pocos meses al año. En esta situación la recarga sería menor que en el período anterior y progresivamente iría disminuyendo el nivel piezométrico a lo largo de los últimos 5.0-6.0 ka.

Por tanto, la situación durante el período de depósito era diferente a la actual. Ahora bien, la cuestión sería si estos travertinos y tobas representan un corto período relativamente más húmedo dentro de un período mayor con condiciones predominantemente áridas, o si bien se deben a una evolución debida al cambio en el clima y a la adaptación de los acuíferos a esta nueva situación.

Durante los últimos 6000 años han tenido lugar períodos de cambio rápido en el clima, o de intensificación de fenómenos como las inundaciones, a escala de varios cientos de años (Mayewski et al., 2004; Wanner et al., 2008; Benito et al., 2015). Es factible que cambios de corta escala temporal como los anteriores, pudieran haber afectado también a las Islas Canarias. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados son prácticamente los mismos que los que se encuentran en las aguas subterráneas de la zona, como se comenta en los Capítulos 5 y 8. El amplio rango de variación de  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos, es fácilmente explicable en función de la temperatura del agua de los manantiales (junto

con algún efecto isotópico), como se explica en el Capítulo 8. Por tanto, o bien no hubo tal cambio climático durante el período de formación de los depósitos, o bien este no quedó registrado en el  $\delta^{18}\text{O}$ .

En consecuencia, los depósitos del Barranco de Azuaje indican unas condiciones diferentes a las actuales, sin que se pueda precisar con exactitud si esas condiciones se alcanzan durante un período determinado de tiempo (cambio climático rápido) o bien son el resultado de una situación evolutiva del acuífero insular en respuesta al cambio climático del Holoceno Medio.

### 9.1.2. Geomorfología y fracturación

La fracturación presente en el barranco, y en particular la de la zona superior del área de estudio, aparece fosilizada tanto por la lava de fondo de barranco como por los carbonatos posteriores, como se vio en el Capítulo 4. Es decir, no se observan desplazamientos importantes de las fracturas con posterioridad al emplazamiento de la lava de Doramas. Esto, sumado al papel de las fracturas como conductos que conectan el acuífero con la superficie, sugiere que el funcionamiento de los manantiales que eran alimentados a través de dichas fracturas podría haberse iniciado antes de la erupción de Doramas y al subsiguiente emplazamiento de la lava de fondo de barranco.

La única excepción la constituye el afloramiento 3, donde se observan venas de carbonato cristalino cortando tanto los depósitos carbonáticos previos como el sustrato (BRN), tal y como se describe en el Capítulo 4. Estas venas se producen como consecuencia de la fracturación y posterior cementación debido a la circulación de agua. La fracturación (y cementación) de los depósitos de manantial durante su formación se produce en general en contextos tectónicamente activos (Hanckok et al., 1999; Capezzuoli et al., 2014), lo cual no es propio del contexto de Gran Canaria. Además de haber sido una zona con fracturación coetánea al depósito, el afloramiento 3 presenta los mayores contenidos en Fe (Capítulo 5) y las temperaturas del agua más altas (Capítulo 8) de todos los depósitos del barranco, siendo los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  calculados similares a los del resto de los afloramientos, como se discute en el Capítulo 8. En consecuencia, las aguas de este punto serían similares a las del resto, pero alcanzarían la superficie con mayor temperatura y probablemente menor Eh-pH que el resto. Esto sugiere que las aguas tardaban menos tiempo en ascender desde el acuífero a los manantiales del afloramiento 3, y en consecuencia tenían menor tiempo para sufrir cambios, que en el resto de los depósitos proximales, o bien que estas aguas sufrían menos mezcla con aguas de acuíferos más superficiales. La fracturación del afloramiento 3 se interrumpió



durante o tras el fin de la formación de los depósitos. Esto sugiere que podría haber una relación entre la fracturación y la actividad hidrotermal en este punto, si bien la inestabilidad gravitacional debida a la alta pendiente de la ladera pudo contribuir al proceso.

Otro aspecto llamativo, descrito en el Capítulo 3, es la diferencia de la morfología de los perfiles transversales al barranco en la zona superior del área de estudio, con respecto a los de los tramos anterior (aguas arriba) y posterior (zona inferior del área de estudio). Dichos perfiles transversales al barranco presentan una morfología en V relativamente amplia en el tramo de barranco situado inmediatamente aguas arriba del área de estudio, y con forma de V pasando a forma de U (fondo de barranco aplanado) en la zona inferior del área de estudio, tal y como se describe en el Capítulo 3. Por el contrario, en la zona superior del área de estudio los perfiles transversales al barranco presentan una morfología compuesta, que consiste en una U amplia que ocupa la mitad superior de la altura de la incisión del barranco, y una V muy estrecha encajada en la anterior. Esta morfología no puede ser atribuida a causas climáticas, ya que estas habrían afectado de manera similar a los tramos de barranco adyacentes, e incluso a otros barrancos vecinos. Este cambio en el estilo de incisión tampoco puede ser atribuido, *a priori*, a diferencias litológicas, ya que no coinciden con contactos litológicos, aparte de que las litologías son las mismas que en los tramos adyacentes.

El cambio de un estilo de encajamiento en U a una V estrecha podría verse en términos de un cambio desde una situación de incisión vertical y denudación lateral, a otra situación donde domina la incisión vertical. Habiendo descartado causas climáticas y diferencias litológicas, otro proceso debió prevenir o ralentizar la denudación lateral, en comparación tanto con períodos anteriores, como con respecto a los tramos adyacentes de barranco. La única diferencia entre este tramo y el resto es la presencia de carbonatos. El cambio en el estilo de incisión podría estar relacionado con la cementación de fracturas. Esto implicaría que ya durante la primera mitad de la incisión del barranco, podría haber funcionado un sistema hidrogeológico-hidrotermal que habría producido cementaciones en las fracturas, de forma que conforme progresó la incisión, a partir de una determinada cota, la denudación lateral se vio atenuada. Este sistema hidrogeológico habría estado ligado a la fractura paralela a la traza del barranco, que afecta a los materiales más antiguos (Miocenos), como se discute en el Capítulo 3. Por tanto, esta zona podría haber presentado un funcionamiento similar, con ascenso de aguas del acuífero profundo a través de la “fractura de Azuaje”, desde los inicios de la incisión reciente del barranco (2.29 Ma; Menéndez et al., 2008).

### 9.1.3. Relación de los carbonatos con el vulcanismo Holoceno

La evidente relación estratigráfica que se describe en el Capítulo 3, entre la lava de fondo de barranco y los carbonatos posteriores a ella, podría dar la impresión de que existió una relación causa-efecto entre ambos procesos geológicos. Existen múltiples casos de sistemas de manantiales termales sostenidos por, o relacionados con vulcanismo. Ejemplos como los de Yellowstone (EEUU), o el Etna (Italia) (Fouke et al., 2000; D'Alessandro et al., 2007) parecen sugerir una relación entre sistemas hidrotermales y fuentes de calor más o menos próximas a la superficie. Un ejemplo reciente, a menor escala que los anteriores, es el del volcán islandés Eyjafjalajökull, que entró en erupción en 2010. La actividad de este volcán parece estar relacionada con un incremento del CO<sub>2</sub> y de los iones en solución de las aguas subterráneas, de manera que poco después del inicio de la erupción comenzó a formarse un travertino en un valle próximo (Olson et al., 2014), de forma aparentemente similar al caso de Azuaje.

No obstante, son muy comunes los casos donde se produce la formación de travertinos a partir de aguas, sin que aparentemente exista una fuente de calor relativamente próxima a la superficie. Ejemplos actuales de depósitos formados a temperaturas del agua relativamente altas, serían los de aquellos manantiales formados a partir de sondeos que conectan acuíferos a profundidades relativamente importantes con la superficie, como El Saladillo (Murcia) (Bustillo y Aparicio, 2013) o Egerszalók (Hungría) (Kele et al., 2008). Un caso más extremo es el del Crystal Geyser (EEUU), formado a partir de un sondeo abandonado, donde el agua presenta temperaturas iguales o inferiores a 18 °C, elevados contenidos de CO<sub>2</sub> y se forma un depósito con texturas típicas de travertino (Barth y Chafetz, 2014). Es decir, la formación de travertinos no necesariamente está relacionada con una fuente de calor (ni con aguas calientes), sino que una rápida conexión entre un acuífero profundo y la superficie (a través de un sondeo, o de una fractura), puede propiciar la formación de este tipo de depósitos.

En el caso de Azuaje, la edad de la lava de fondo de barranco de 2420 ±40 a. BP (Rodríguez-Gonzalez et al., 2009), contrasta con la obtenida para los carbonatos en la presente Tesis (2892 ±139 a BP - 3696 ± 390 a BP), teniendo en cuenta las relaciones estratigráficas entre ambos. Considerando las edades de los carbonatos, así como la existencia de un período más o menos prolongado de erosión, la lava de Doramas tendría una edad posiblemente superior a los 3500 a. BP. Por tanto, no parece haber una inmediatez entre el evento volcánico y la formación de los depósitos carbonáticos, como ocurre en el caso actual del volcán islandés Eyjafjalajökull (Olson et al., 2014). En consecuencia, es muy posible que la actividad hidrotermal no estuviera relacionada con el evento volcánico.

## **9.2. Implicaciones para el conocimiento de los carbonatos continentales**

### **9.2.1. Precipitación biogénica vs. abiogénica**

Existe en la actualidad un intenso debate en relación al papel de los microorganismos en la precipitación de carbonato cálcico. Este debate es particularmente intenso y polémico en el caso de travertinos (y en menor medida en tobas).

En el Capítulo 1 se comentaba que la diferenciación tradicional entre travertinos y tobas era que el primero se trata de un depósito fundamentalmente abiogénico (formado sin participación biológica), en contraposición a las tobas, fundamentalmente biogénicas.

En la actualidad esta distinción carece de validez, ya que los lugares actuales de formación de travertinos se encuentran colonizados por mallas microbianas y las diatomeas son comunes allí donde la temperatura del agua lo permite, a pesar de que el papel que juegan los microorganismos no esté claro.

Por un lado, hay que considerar que en los sistemas de manantial y fluviales con precipitación carbonática, el agua está saturada (con frecuencia próxima a la sobresaturación) en  $\text{CaCO}_3$ . Cualquier impacto sobre la solución, como una desgasificación brusca de  $\text{CO}_2$  puede provocar que se alcance la sobresaturación y se produzca la precipitación de calcita (o aragonito). Por tanto, al menos teóricamente, la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  por vía inorgánica es posible.

Por otro lado, las comunidades microbianas se encuentran comúnmente dominadas por cianobacterias (Pentecost, 2005; Berrendero et al., 2016), que son fotosintéticas. La actividad fotosintética retira  $\text{CO}_2$  del agua, provocando que se pueda alcanzar la sobresaturación y la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . La cantidad de  $\text{CO}_2$  retirado será mayor cuanto mayor sea la biomasa microbiana, por lo que en muchos casos esta puede no ser suficiente como para provocar la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ . Pero el papel de las comunidades microbianas no se limita a su actividad fotosintética en sí misma. Estas comunidades microbianas producen sustancias mucilaginosas (EPS) que pueden llegar a cubrir por completo algunas superficies sedimentarias. El papel de las EPS podría ser el de ayudar a vencer ciertas barreras cinéticas que se oponen a la nucleación de  $\text{CaCO}_3$ , proporcionando el medio adecuado para que se produzca dicho proceso (Fernández-Díaz et al., 1996; Saunders et al., 2014).

Ahora bien, los sistemas de manantial y fluviales presentan unas características de funcionamiento que deben ser tenidas en cuenta, ya que condicionan la colonización de superficies sedimentarias por los microorganismos y el posterior desarrollo de comunidades microbianas. Es habitual que se produzcan variaciones en el caudal de los

manantiales a lo largo del año, en relación con la dinámica climática (ciclos estacionales que controlan crecidas, estiajes y la recarga del acuífero). Esto implica que, a lo largo del año pueden variar las condiciones de energía o velocidad de la corriente (y de la lámina de agua), así como la saturación en  $\text{CaCO}_3$  del agua. Si la velocidad de la corriente aumenta por encima de un determinado umbral, los microorganismos no son capaces de colonizar la superficie sedimentaria, o bien las mallas microbianas y biofilms preexistentes son erosionados parcial o totalmente (Pedley y Rogerson, 2010). Si la tasa de precipitación de  $\text{CaCO}_3$  se incrementa hasta superar la tasa de crecimiento de los microorganismos, se previene la colonización de la superficie sedimentaria por parte de estos (Rainey y Jones, 2009; Gandin y Capezzuoli, 2014).

Ambas situaciones se exponen en el Capítulo 4 (Fig. 4.41) y se dan comúnmente, en mayor o menor medida en sistemas en los que se depositan actualmente tobas y como travertinos. Las altas tasas de precipitación en travertinos, comparados con los de las tobas, podrían estar detrás de la tradicional distinción entre travertino como producto abiogénico y toba como biogénico.

Esto pone de relevancia que travertinos y tobas son, al menos en parte, el producto de la precipitación inorgánica, como sugieren las señales isotópicas (Capítulo 6) y los valores de fraccionamiento isotópico y temperatura calculados (Capítulo 8).

En los períodos en los que la tasa de precipitación físico-química de  $\text{CaCO}_3$  es baja (inferior a la tasa de crecimiento microbiano), queda patente no solo la presencia, sino también la litificación de las mallas microbianas, generando texturas laminares con frecuente crenulación (estromatolitos *s.l.*). Si bien no queda claro si la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  es consecuencia directa de la actividad microbiana, o si solamente sirven como soporte o sustrato favorable para la nucleación y posterior crecimiento cristalino, es un hecho que los microorganismos forman parte del sistema sedimentario y que por tanto ejercen una influencia clara en el desarrollo de estos depósitos, al menos durante una parte del tiempo de sedimentación.

Por tanto, las tobas y los travertinos son un producto mixto de la precipitación inorgánica y de la actividad/presencia de comunidades microbianas, en proporciones (o con influencias) variables. La distinta proporción con la que se manifiestan no solo es diferente entre travertinos y tobas, sino que varía (estacionalmente) en un mismo depósito.

En consecuencia la formación de los travertinos y tobas se produce por la interacción o el concurso de procesos inorgánicos y biológicos con importancias variables de cada uno, siendo en muchos casos difícil reconocer y separar el papel de ambos.

### 9.2.2. Travertino vs. toba

La distinción y uso de los términos travertino y toba es actualmente objeto de polémica e intenso debate. Por una parte, es sencillo distinguir los términos extremos en base a sus características concretas, como se expone en el Capítulo 1. Pero no es tan sencillo cuando se trata de depósitos con características ambiguas, a caballo entre ambos términos extremos. El problema aquí es que no es posible encontrar un límite textural claro entre travertino y toba. Otros límites propuestos, como también se comenta en el Capítulo 1 se basan en parámetros que no se pueden medir en depósitos fósiles, y que en el mejor de los casos solo pueden ser estimados en el laboratorio, lo cual imposibilita su uso en el campo. Nos encontraríamos con la paradoja de no poder nombrar una roca en el campo hasta haberla estudiado en el laboratorio.

Todo esto, unido a la de incluir a los travertinos y otros carbonatos continentales en las clasificaciones texturales comúnmente utilizadas, ha llevado a una propuesta, aceptada por una parte de la comunidad especializada, en la que el término travertino incluye lo que tradicionalmente se ha venido llamando toba, travertino, e incluso los carbonatos formados en cuevas (Pentecost, 2005). En esta propuesta se distingue entre travertinos *hipogénicos* (formados en cuevas) de los *epigénicos* (travertinos, tobas s.s.). A estos últimos les aplica el apellido de *termógenos* o *meteógenos* en función de que la señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  sea positiva o negativa, aludiendo, respectivamente, al origen profundo o meteórico del carbono inorgánico disuelto que dio origen al  $\text{CaCO}_3$  precipitado.

Esta propuesta plantea varios problemas:

1. La distinción entre *hipogénico* y *epigénico* podría ser posible solo por contexto, por lo que el término podría aplicarse erróneamente en determinadas situaciones. En tales casos la distinción solo podría hacerse a través del contenido fósil, fundamentalmente microorganismos, que se preservan mal en el registro fósil, y que pueden no ser diagnósticos.
2. Los términos *termógeno* y *meteógeno* son utilizados con frecuencia como sinónimos de travertino y toba. Este uso es erróneo ya que una toba (desde el punto de vista textural) con una señal isotópica pesada de carbono, como es el caso de los depósitos distales de Azuaje o de la toba del Barranco de Temisas (Estrelha do Pinho et al., 2015), sería termógena en la estricta aplicación de la definición (Pentecost, 2005).
3. Todos los términos modificadores anteriormente planteados solo pueden ser usados tras el estudio y análisis en el laboratorio de las muestras del depósito. No tienen utilidad como nomenclatura de campo. En consecuencia, el único término aplicable



sería el de travertino para una amplia variedad de calizas con diferencias genéticas notables entre ellas.

En los depósitos del Barranco de Azuaje es evidente la diferencia textural entre las tobas de los depósitos distales y los travertinos (y también tobas) de los depósitos proximales y medios. Por ello, en la presente Tesis se ha mantenido el uso tradicional de los términos, como nombres “de campo” basados en criterios texturales. La utilización de ambos términos ha sido de utilidad durante los trabajos de campo y el estudio de las muestras en el laboratorio y por ello se recomienda su uso en la medida de lo posible. La simplificación de agrupar bajo un único término pre-existente a varios tipos de carbonatos con características dispares, genera confusión no solo a la hora de describirlos, sino también en la recopilación de información bibliográfica.

El uso de términos como *termógeno-meteógeno*, u otros basados en parámetros geoquímicos (Ba/Ca, etc.) (Pentecost, 2005; Teboul et al., 2016) puede resultar de interés, ya que permiten la clasificación de estos depósitos en función de características universalmente comparables, tanto en depósitos fósiles como en sistemas activos.

Dicho esto, se remarca la necesidad de disponer de una terminología descriptiva que pueda ser utilizada en campo y en el manejo de las muestras de mano (travertino-toba; depósitos de manantial, fluviales,...). Solo tras su análisis (petrología, geoquímica, mineralogía) se podrían asignar los términos modificadores adecuados, que proporcionen información sobre procesos o condiciones de formación (temperatura del agua; contenido en CO<sub>2</sub>,...) y/o el contexto geológico-hidrogeológico general (e.g. travertino termógeno).

### 9.2.3. ¿Es posible la clasificación de este tipo de carbonatos?

La clasificación de los depósitos de toba, como se expone en el Capítulo 4, puede ser realizada mediante las clasificaciones estándar de los carbonatos, aunque algunas facies requieran de consenso y revisión, como era el caso de los *boundstones* de tallos con cubiertas, que podrían ser asimilables a un *boundstone* estromatolítico sobre un sustrato vegetal (que puede haber desaparecido dejando porosidad móldica).

Por el contrario, los travertinos son en general difíciles de clasificar según el mismo esquema. Si bien algunas de sus facies entran en la categoría de las calizas alóctonas *s.l.* (las compuestas por partículas originalmente sueltas), aunque como en el caso de las tobas, con la necesidad de revisión y consenso de algunos criterios, el problema surge en la categoría de calizas autóctonas (o formadas sobre un sustrato fijo). La clasificación

actual en esta última categoría solo permite situar en ella calizas claramente biogénicas. Por lo tanto, la clasificación excluye las calizas cristalinas primarias desarrolladas sobre sustratos fijos. Por otro lado, aunque existiera una categoría que incluyera estas calizas cristalinas primarias, como propone Della Porta (2015), la distinción entre biogénico y abiogénico en travertinos (y en menor medida en tobas), como se ha visto en un apartado anterior, no es obvia y está sujeta a criterios interpretativos, en los que habría que distinguir entre modificaciones diagenéticas y otros procesos que afectan a las texturas de los componentes primarios (Capítulo 4).

Para poder incluir las facies de travertino (y de otros carbonatos como los formados en cuevas) desarrollados sobre sustratos fijos (autóctonos), sería necesario eliminar el uso del criterio del origen biogénico de la clasificación, redefiniendo algunas categorías de forma más general. De hecho, esta distinción no se hace cuando se trata de calizas alóctonas (*s.l.*), como por ejemplo *grainstones* de oncoides o de intraclastos, a pesar de la evidente diferencia genética entre ambos. Lo que aquí se plantea es que podría ser un error el aplicar una distinción de origen en una parte de la clasificación y no hacerlo en la otra. Además la aplicación de este tipo de criterios limita el uso de la clasificación, excluyendo algunos tipos de calizas, como es el caso de varias de las diversas facies comúnmente presentes en los travertinos.

En consecuencia, en la presente Tesis se remarca la necesidad del abandono de criterios que pueden ser interpretativos, o bien estar limitados por el conocimiento actual, y que se aplican solo de forma parcial sobre la clasificación. Si bien este cambio supondría reducir la componente genética (interpretativa por otro lado) de la clasificación actual, por otro lado permitiría una clasificación estándar de uso inmediato y práctico en el análisis *de visu* y en afloramiento y que incluye a todas las calizas. Apreciaciones sobre el origen biogénico o abiogénico, entre otras cuestiones, pueden ser posteriormente interpretadas mediante el análisis petrológico y geoquímico, es decir, con más datos que la observación a simple vista, teniendo en cuenta que el carácter mixto de algunas facies puede plantear problemas en dicha distinción.

## 10. Conclusiones finales

El estudio llevado a cabo sobre los depósitos carbonáticos, travertinos y tobas, del Barranco de Azuaje (Gran Canaria) a lo largo de la presente Tesis Doctoral permite alcanzar las conclusiones que se detallan a continuación.

### **10.1. Características generales del sistema de depósito y del sistema hidrogeológico**

Los travertinos y tobas del Barranco de Azuaje se formaron hace entre 2.89 y, al menos 3.70 ka, en sistema de manantiales y fluvial. Los depósitos se distribuyen de sur a norte a lo largo de 3 km de barranco, encontrándose adosados a las laderas (proximales) y en posición fluvial (medios) en la parte más alta del área de estudio, y exclusivamente fluviales (distales) en la parte más baja.

Los depósitos proximales y medios son de aragonito, y/o calcita, en diversas proporciones. Las facies más típicas son los *boundstones* laminares, de dendritas y de briofitas, *packstones-grainstones-rudstones* de ooides, de oncoides, de plaquetas y de burbujas con cubiertas. Los depósitos distales son exclusivamente calcíticos y sus facies más típicas son *boundstones* laminares, de algas, de tallos con cubiertas, *packstones-rudstones* intraclásticos (fragmentos de toba, incluyendo tallos con cubiertas) y de oncoides. Otros minerales comúnmente encontrados son los óxidos y oxi-hidróxidos, tanto de manganeso como de hierro. En conjunto, los depósitos presentan valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en un rango muy amplio (-2.08 y -11.55 ‰ V-PDB), y valores positivos de  $\delta^{13}\text{C}$  (+3.60 y +14.32 ‰ V-PDB).

### **10.2. Condiciones de formación**

Durante el período de formación de los depósitos, la humedad en el barranco era superior a la actual, propiciando la existencia de una asociación de vegetación de ribera en el fondo del barranco y una asociación vegetal de bosque termófilo en las laderas.

El funcionamiento del sistema hidrológico durante el período de depósito de los carbonatos presenta un patrón estacional con períodos de estiaje y de crecida, propio de un clima semiárido con régimen de lluvias torrencial, similar al actual.

El sistema de manantiales está relacionado con la fracturación del área. Este sistema estaba probablemente alimentado desde el acuífero profundo compuesto por rocas Miocenas, a través de la fractura normal de carácter pasivo que sigue la traza del barranco. No obstante los fenómenos de mezclas de aguas con las del acuífero más superficial (Brecha Roque Nublo), fueron probablemente comunes.

Las aguas que salían de los manantiales del barranco durante el período de depósito, presentaban temperaturas de 20-30 °C, aunque excepcionalmente (afloramiento 3) pudieron alcanzar, e incluso superar los 40-45 °C. En los depósitos medios las temperaturas eran similares o algo inferiores a las de los proximales, mientras que en los distales eran de 25 °C o inferiores.

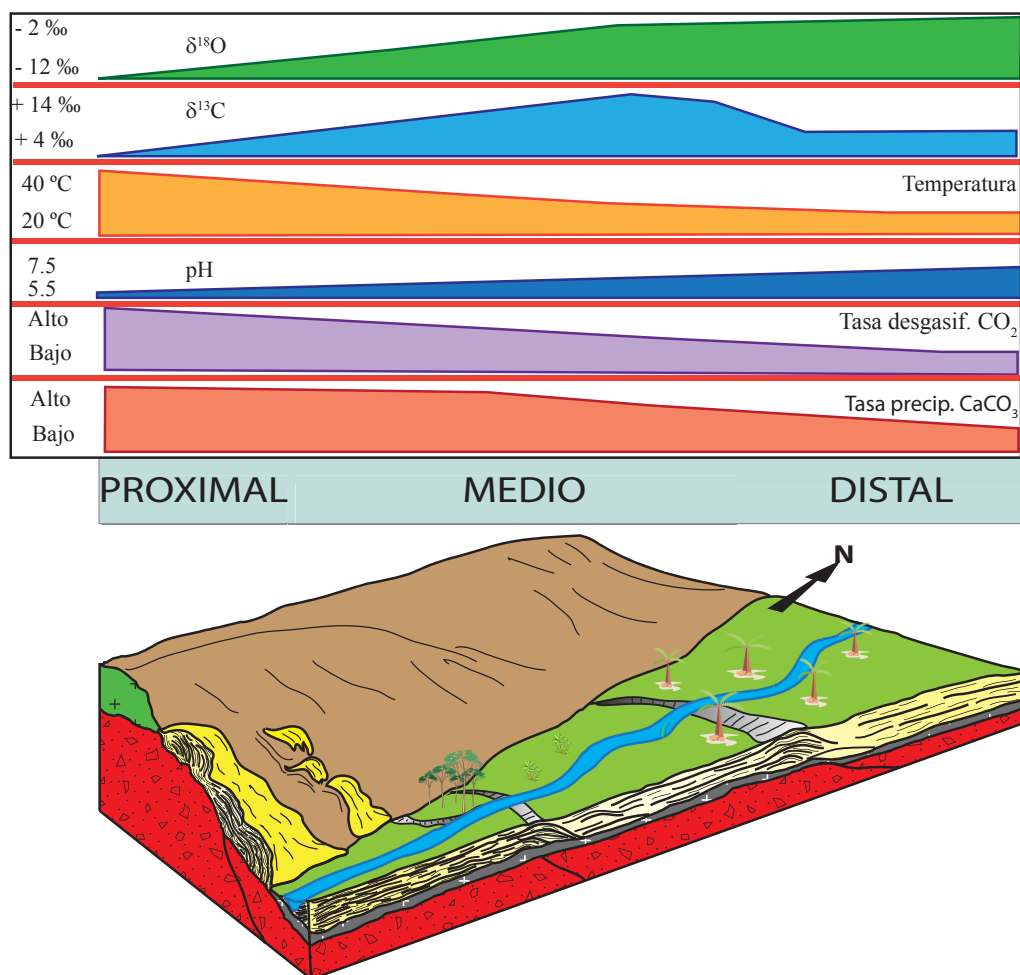


Figura 10.1. Esquema resumen de las variaciones a lo largo del sistema en algunos parámetros de relevancia, tanto medidos como inferidos.

Las aguas que salían de los manantiales y fluían por el fondo del barranco contenían elevadas cantidades de  $\text{CO}_2$  disuelto de origen profundo (volcánico), pH relativamente bajos (>5-6.5), altas concentraciones de calcio, elevadas relaciones Mg/Ca, y contenidos relativamente altos de manganeso, hierro, sílice, sodio, cloro y azufre en solución.

Los depósitos se formaron a partir de estas aguas a altas tasas de precipitación, bajo condiciones de fuerte desequilibrio químico, provocado principalmente por desgasificación mecánica de  $\text{CO}_2$ .

La precipitación de aragonito se debería a elevadas sobresaturaciones en  $\text{CaCO}_3$ , debidos a fuerte desgasificación de  $\text{CO}_2$ , y favorecido por el efecto inhibitor del magnesio en solución sobre la precipitación de calcita.

La diagénesis de estos depósitos fue temprana, es decir, las modificaciones tuvieron lugar inmediatamente después del depósito. Dichas modificaciones son, en muchos casos importantes, aunque en general no llegan a obliterar la textura primaria original. La diversidad de procesos y modificaciones, incluso a escala de un mismo afloramiento, sugieren pautas muy variadas en la sucesión de procesos diagenéticos, lo cual dificulta enormemente el establecimiento de secuencias diagenéticas tipo.

El conjunto de los depósitos presenta tendencias de disminución de la temperatura del agua, de la tasa de precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , y del desequilibrio químico e isotópico, y de incremento de pH y Eh, en sentido proximal-distal (Fig. 10.1).

### ***10.3. Implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas***

En el contexto de la evolución reciente del barranco, los depósitos comenzaron a formarse tras el emplazamiento de la lava de Doramas, y la posterior erosión de esta mientras se producía la recuperación de la cobertera vegetal. Sin embargo, no es descartable la formación de depósitos con anterioridad a la erupción de Doramas.

La formación de los carbonatos del Barranco de Azuaje estaría relacionada con la evolución del acuífero insular a los largo de los últimos 5.0-6.0 ka, tras el cambio climático a una situación de mayor aridez, que puso fin al Período Húmedo Africano, en el Holoceno Medio. La respuesta a tal cambio climático, supuso la disminución progresiva del nivel piezométrico del acuífero. En esta situación de descenso del acuífero, a partir de un determinado momento no solo funcionan los manantiales sino que lo hacen con aguas sobresaturadas en  $\text{CaCO}_3$ , durante un período de tiempo que pudo superar los 1500 años, tras el cual la sedimentación cesó y se entra en un período erosivo hace unos



2.9 ka que dura hasta la actualidad.

La formación de los carbonatos de Azuaje, el contenido en CO<sub>2</sub> de las aguas, así como en los diversos iones en solución (Mn, Fe, etc.) no presentan relación genética con el evento eruptivo que dio lugar a la lava de fondo de barranco (erupción de Doramas). En cambio, sí parecen tener relación con la fractura que sigue la traza del barranco (Fractura de Azuaje), que sigue una dirección radial a la isla. Esta fractura supone un punto de salida de aguas desde el acuífero profundo, en ese tramo del barranco. La actividad hidrogeológica-hidrotermal podría haber empezado en el área mucho antes, durante los comienzos de la incisión moderna del barranco (varios cientos de miles a 2 Ma).

La fuente de CO<sub>2</sub>, de probable origen volcánico, se encontraría en algún punto, entre la cabecera del barranco y la zona de depósito de los travertinos y tobas. Esto es congruente con la existencia de otras zonas con aguas subterráneas que contienen altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en solución.

Desde un punto de vista general, el área de estudio representa una zona de fractura en la isla, que presenta relación con fenómenos volcánicos e hidrotermalismo recientes, por lo que podría considerarse esta zona como un punto favorable para este tipo de fenómenos y por tanto debe ser tenida en cuenta en futuros estudios sobre riesgo volcánico en Gran Canaria.

#### ***10.4. Implicaciones para el estudio de los carbonatos continentales***

Travertinos y tobas presentan características que indican que su formación es mixta, es decir, intervienen procesos inorgánicos y biológicos, que contribuyen de forma variable a la construcción del depósito.

La distinción textural entre travertino y toba es necesaria por su utilidad para afrontar trabajos con estos tipos de calizas, especialmente cuando se dan los dos tipos en relación en la misma área, como en el caso de Azuaje. El uso de términos modificadores, generalmente derivados de parámetros geoquímicos, puede ser de gran utilidad en la comparación entre depósitos, así como en la sistematización de su estudio, en función del contexto geológico-hidrogeológico y/o de los procesos que intervienen en su formación.

Las definiciones aplicadas a los términos de las clasificaciones texturales de calizas que se usan comúnmente, imposibilitan la inclusión de la mayor parte de las facies propias de travertinos, así como de otros carbonatos continentales primarios. Para que estos casos no queden excluidos de la clasificación, sería necesario dejar de aplicar criterios

que impliquen interpretación sobre el origen (principalmente si es o no biogénico), y en consecuencia redefinir algunas categorías de forma más general.

El uso de estos depósitos como archivos paleoclimáticos es posible, siempre y cuando se tenga presente el modo de funcionamiento del sistema, reflejado en las distintas facies presentes, sus alternancias y cambios de unas a otras. Estos depósitos no reflejan un clima concreto, pudiéndose encontrar en distintos contextos. Así mismo, el uso de los isótopos estables de estos depósitos en interpretaciones de carácter climático plantea diversos problemas derivados de la alta incidencia de efectos isotópicos cinéticos y fraccionamientos en desequilibrio que ocurren en este tipo de sistemas. Por todo ello, es imprescindible el estudio petrológico de detalle antes de realizar valoraciones de carácter climático o cálculos de paleotemperatura basados en los datos de isótopos estables.

Por otro lado, los depósitos de travertino y toba contienen abundante información potencial sobre la hidrología, tectónica/evolución estructural, erosión, vegetación, así como sobre los microorganismos presentes. En el caso de estos últimos, el avance en su conocimiento, identificación y parámetros ambientales óptimos para su desarrollo podrían aportar información paleoambiental de muy alto nivel de detalle.

## Bibliografía

### A

- Albert-Beltrán, J. F., Araña, V., Diez, J. L., Filly, A., Fontes, J. Ch., García de la Noceda, C., Ocaña, L. & Valentin, A. (1986). Modelo termodinámico de la actividad fumaroliana del Teide. *An. Fis.*, 82, 186-201.
- Alonso-Hernández, H., Cruz-Fuentes, T., Rodríguez-Gonzalez, A., González-Guerra, J., Arnedo-Ayensa, M. Á., Martel Escobar, P., Tejera-Cruz, A., Cabrera, M.C., Pérez-Torrado, F.J., & García-Rubiano, J. (2015). Contenido de radón en aguas subterráneas del noreste de Gran Canaria. *II Workshop "Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas"*, pp 151-158. Las Palmas de Gran Canaria.
- Alonso-Zarza, A.M., Rodríguez-Berriguete, A., Cabrera, M.C., Meléndez, A., & Martín-Rodríguez, L.F. (2012). Lastobas/travertinos del Barranco del Calabozo: un ejemplo de construcción rápida de un edificio carbonático alimentado por una tubería de regadío. *Geotemas*, 13, 44-47.
- Altunel, E., & Hancock, P. L. (1993). Morphology and structural setting of Quaternary travertines at Pamukkale, Turkey. *Geological Journal*, 28(3-4), 335-346.
- Andrews, J. E., Riding, R., & Dennis, P. F. (1997). The stable isotope record of environmental and climatic signals in modern terrestrial microbial carbonates from Europe. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 129(1), 171-189.
- Andrews, J. E., Pedley, M., & Dennis, P. F. (2000). Palaeoenvironmental records in Holocene Spanish tufas: a stable isotope approach in search of reliable climatic archives. *Sedimentology*, 47(5), 961-978.
- Andrews, J. E. (2006). Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: synthesis and review. *Earth-Science Reviews*, 75(1), 85-104.
- Anguita, F., & Hernán, F. (2000). The Canary Islands origin: a unifying model. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103(1), 1-26.
- Anzalone, E., Ferreri, V., Sprovieri, M., & D'argenio, B. (2007). Travertines as hydrologic archives: the case of the Pontecagnano deposits (southern Italy). *Advances in Water Resources*, 30(10), 2159-2175.
- Arenas-Abad, C., Vázquez-Urbez, M., Pardo-Tirapu, G., & Sancho-Marcén, C. (2010). Fluvial and associated carbonate deposits. *Developments in Sedimentology*, 61, 133-175.
- Arenas, C., Gutiérrez, F., Osácar, C., Sancho, C. (2000) Sedimentology and geochemistry of fluvio-lacustrine tufa deposits controlled by evaporite solution subsidence in the central Ebro Depression, NE Spain. *Sedimentology*, 47, 883-909.
- Arenas, C., Osácar, C., Sancho, C., Vázquez-Urbez, M., Auqué, L., & Pardo, G. (2010). Seasonal record from recent fluvial tufa deposits (Monasterio de Piedra, NE Spain): sedimentological and stable isotope data. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 119-142.

- Arenas, C., Vázquez-Urbez, M., Auqué, L., Sancho, C., Osácar, C. and Pardo, G. (2014). Intrinsic and extrinsic controls of spatial and temporal variations in modern fluvial tufa sedimentation: A thirteen-year record from a semi-arid environment. *Sedimentology*, 61, 90–132.
- Armenteros, I. (2010). Diagenesis of carbonates in continental settings. *Developments in Sedimentology*, 62, 61-151.
- Aulinas, M., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J. L., Perez-Torrado, F. J., Rodriguez-Gonzalez, A., & Gasperini, D. (2010). The Plio-Quaternary magmatic feeding system beneath Gran Canaria (Canary Islands, Spain): constraints from thermobarometric studies. *Journal of the Geological Society*, 167(4), 785-801.
- Auqué, L. F., Acero, P., Gimeno, M. J., Gómez, J. B., & Asta, M. P. (2009). Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chemical Geology*, 268(3), 324-336.
- Auqué, L., Arenas, C., Osácar, C., Pardo, G., Sancho, C., & Vázquez-Urbez, M. (2013). Tufas sedimentation in changing hydrological conditions: the River Mesa (Spain). *Geologica Acta*, 11(1), 85-102.

## **B**

- Balcells, R., Barrera, J. L., & Ruiz, M. T. (1990). Mapa Geológico de España escala 1: 25.000 1ª edición (MAGNA). Hoja de Arucas (1101-III-VI; 83-81; 83-82). ITGE. Serv. Pub. Mº. Industria, Madrid.
- Balcells, R., Barrera, J. L., & Gómez, J. A. (1992). Mapa Geológico de España a escala 1: 100,000 Gran Canaria. Instituto Tecnológico y Geominero de España (ITGE), Madrid.
- Banner, J. L. (1995). Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology*, 42(5), 805-824.
- Barnaby, R. J., & Rimstidt, J. D. (1989). Redox conditions of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcites. *Geological Society of America Bulletin*, 101(6), 795-804.
- Barrera, J.L. (2004) En: Vera, J. A. (Ed.). (2004). Geología de España. IGME.
- Barry, P. H., Hilton, D. R., Furi, E., Halldórsson, S. A., & Grönvold, K. (2014). Carbon isotope and abundance systematics of Icelandic geothermal gases, fluids and subglacial basalts with implications for mantle plume-related CO<sub>2</sub> fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134, 74-99.
- Barth, J. A., & Chafetz, H. S. (2015). Cool water geyser travertine: Crystal Geyser, Utah, USA. *Sedimentology*, 62(3), 607-620.
- Benito, G., Macklin, M. G., Zielhofer, C., Jones, A. F., & Machado, M. J. (2015). Holocene flooding and climate change in the Mediterranean. *Catena*, 130, 13-33.
- Berrendero, E., Arenas, C., Mateo, P., & Jones, B. (2016). Cyanobacterial diversity and related sedimentary facies as a function of water flow conditions: Example from the Monasterio de Piedra Natural Park (Spain). *Sedimentary Geology*, 337, 12-28.
- Bohu, T., Akob, D. M., Abratis, M., Lazar, C. S., & Küsel, K. (2016). Biological low-pH Mn (II) oxidation in a manganese deposit influenced by metal-rich groundwater. *Applied and*

*environmental microbiology*, 82(10), 3009-3021.

- Bojanowski, M. J., Jaroszewicz, E., Košir, A., Łoziński, M., Marynowski, L., Wysocka, A., & Derkowski, A. (2016). Root-related rhodochrosite and concretionary siderite formation in oxygen-deficient conditions induced by a ground-water table rise. *Sedimentology*, 3(63), 523-551.
- Bonny, S. M., & Jones, B., (2008). Petrography and textural development of inorganic and biogenic lithotypes in a relict barite tufa deposit at Flybye Springs, NT, Canada. *Sedimentology*, 55(2), 275-303.
- Bosak, T., Bush, J. W. M., Flynn, M. R., Liang, B., Ono, S., Petroff, A. P., & Sim, M. S. (2010). Formation and stability of oxygen-rich bubbles that shape photosynthetic mats. *Geobiology*, 8(1), 45-55.
- Brogi, A., Capezzuoli, E., Aqué, R., Branca, M., & Voltaggio, M. (2010). Studying travertines for neotectonics investigations: Middle–Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano (Northern Apennines, Italy). *International Journal of Earth Sciences*, 99(6), 1383-1398.
- Bruns, M., Levin, I., Münnich, K. O., Hubberten, H. W., & Fillipakis, S. (1980). Regional sources of volcanic carbon dioxide and their influence on  $\delta^{14}\text{C}$  content of present-day plant material. *Radiocarbon*, 22(02), 532-536.

## C

- Campbell, K. A., Guido, D. M., Gautret, P., Foucher, F., Ramboz, C., & Westall, F. (2015). Geyserite in hot-spring siliceous sinter: Window on Earth's hottest terrestrial (paleo) environment and its extreme life. *Earth-Science Reviews*, 148, 44-64.
- Camuera, J., Alonso-Zarza, A. M., Rodríguez-Berriguete, Á., & Rodríguez-Gonzalez, A. (2014). Origin and palaeo-environmental significance of the Berrazales carbonate spring deposit, North of Gran Canaria Island, Spain. *Sedimentary Geology*, 308, 32-43.
- Camuera, J., Alonso-Zarza, A. M., Rodríguez-Berriguete, Á., & Meléndez, A. (2015). Variations of fluvial tufa sub-environments in a tectonically active basin, Pleistocene Teruel Basin, NE Spain. *Sedimentary Geology*, 330, 47-58.
- Capezzuoli, E., Gandin, A., & Pedley, M. (2014). Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. *Sedimentology*, 61(1), 1-21.
- Cappa, C. D., Hendricks, M. B., DePaolo, D. J., & Cohen, R. C. (2003). Isotopic fractionation of water during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D16).
- Carracedo, J. C., Perez-Torrado, F. J., & Rodríguez Badiola, E. (2008). Canarias: islas volcánicas intraplaca. GEOGUÍAS VII Congreso Geológico de España.
- Carthew, K. D., Taylor, M. P., & Drysdale, R. N. (2003). Are current models of tufa sedimentary environments applicable to tropical systems? A case study from the Gregory River. *Sedimentary Geology*, 162(3), 199-218.
- Carthew, K. D., Taylor, M. P., & Drysdale, R. N. (2006). An environmental model of fluvial tufas in the monsoonal tropics, Barkly karst, northern Australia. *Geomorphology*, 73(1), 78-100.
- Chacko, T., & Deines, P. (2008). Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(15), 3642-3660.



- Chafetz, H. S., Utech, N. M., & Fitzmaurice, S. P. (1991). Differences in the  $^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}$  signatures of seasonal laminae comprising travertine stromatolites. *Journal of Sedimentary Research*, 61(6).
- Chafetz, H. S., Srdoc, D., & Horvatincic, N. (1994). Early Diagenesis of Plitvice Lakes Waterfall and Barrier Treavertine Deposits. *Geographie physique et Quaternaire*, 48(3), 247-255.
- Chafetz, H. S., Akdim, B., Julia, R., & Reid, A. (1998). Mn and Fe-Rich Black Travertine Shrubs: Bacterially (And Nanobacterially) Induced Precipitates. *Journal of Sedimentary Research*, 68(3).
- Chafetz, H. S., & Guidry, S. A. (1999). Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology*, 126(1), 57-74.
- Chafetz, H. S. (2013). Porosity in bacterially induced carbonates: Focus on micropores. *AAPG bulletin*, 97(11), 2103-2111.
- Chapoulie, R., Bechtel, F., Borschneck, D., Schvoerer, M., & Remond, G. (1995). Cathodoluminescence of some synthetic calcite crystals. Investigation on the role played by cerium. *SCANNING MICROSCOPY-SUPPLEMENT*, 225-232.
- Choquette, P. W., & Pray, L. C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG bulletin*, 54(2), 207-250.
- Cole, J. M., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., & Grousset, F. E. (2009). Contrasting compositions of Saharan dust in the eastern Atlantic Ocean during the last deglaciation and African Humid Period. *Earth and Planetary Science Letters*, 278(3), 257-266.
- Collins, J. A., Govin, A., Mulitza, S., Heslop, D., Zabel, M., Hartmann, J., Röhl, U., & Wefer, G. (2013). Abrupt shifts of the Sahara–Sahel boundary during Heinrich stadials. *Climate of the Past*, 9(3), 1181-1191.;
- Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (2010). Plan Hidrológico de Gran Canaria 2010.
- Coplen, T. B. (2007). Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(16), 3948-3957.
- Crowley, B. E., Miller, J. H., & Bataille, C. P. (2015). Strontium isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) in terrestrial ecological and palaeoecological research: empirical efforts and recent advances in continental-scale models. *Biological Reviews*.
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1976). 1983. *Hidrología subterránea*. Ediciones Omega. Barcelona, 3 vols., 2351 pp.
- Custodio, E., Hoppe, J., Hoyos-Limón, A., Jiménez, J., Plata, A., & Udluft, P. (1987). Aportaciones al conocimiento geohidrológico de Tenerife utilizando isótopos ambientales. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos. Madrid XI*, 263-280.
- Custodio, E. (1989). Groundwater characteristics and problems in volcanic rock terrains. En: *Isotope techniques in the study of the hydrology of fractured and fissured rocks*. Davis, G.H. (Ed). Proceedings of an advisory group meeting on the application of isotope techniques in the study of fractured and fissured rocks: International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989, pp. 87-137.
- Custodio, E., & Cabrera, M. C. (2002). ¿Cómo convivir con la escasez de agua? El caso de las Islas Canarias. *Boletín Geológico y Minero*, 113 (31): 243-258.
- Custodio, E. (2004). Hydrogeology of volcanic rocks. *Hydrogeology of Volcanic Rocks, UNESCO, Paris*, 395-425.

**D**

- D'Alessandro, W., Giammanco, S., Bellomo, S., & Parello, F. (2007). Geochemistry and mineralogy of travertine deposits of the SW flank of Mt. Etna (Italy): relationships with past volcanic and degassing activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165(1), 64-70.
- Day, C. C., & Henderson, G. M. (2013). Controls on trace-element partitioning in cave-analogue calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, 612-627.
- De Choudens-Sanchez, V., & Gonzalez, L. A. (2009). Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of  $\text{CaCO}_3$  saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *Journal of Sedimentary Research*, 79(6), 363-376.
- De Cisneros, C. J., Caballero, E., & Jimenez-Lopez, C. (2006).  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  of modern/ancient travertines from a thermal spring (Alicun de las Torres, Southern Spain). *Geoacta*, 5, 13-24.
- Della Porta, G. (2015). Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. *Geological Society, London, Special Publications*, 418, SP418-4.
- DeMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., & Sarnthein, M. (2000). Coherent high-and low-latitude climate variability during the Holocene warm period. *Science*, 288(5474), 2198-2202.
- Demeny, A., Kele, S., & Siklosy, Z. (2010). Empirical equations for the temperature dependence of calcite-water oxygen isotope fractionation from 10 to 70° C. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24(24), 3521-3526.
- Deocampo, D. M. (2010). The geochemistry of continental carbonates. *Developments in Sedimentology*, 62, 1-59.
- Diaz, M. R., Swart, P. K., Eberli, G. P., Oehlert, A. M., Devlin, Q., Saeid, A., & Altabet, M. A. (2015). Geochemical evidence of microbial activity within ooids. *Sedimentology*, 62(7), 2090-2112.
- Dickin, A. P. G. (1995). *Radiogenic isotope geochemistry*. Cambridge, 492 pp.
- Dietzel, M., Gussone, N., & Eisenhauer, A. (2004). Co-precipitation of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  with aragonite by membrane diffusion of  $\text{CO}_2$  between 10 and 50 °C. *Chemical Geology*, 203(1), 139-151.
- Dietzel, M., Tang, J., Leis, A., & Köhler, S. J. (2009). Oxygen isotopic fractionation during inorganic calcite precipitation—Effects of temperature, precipitation rate and pH. *Chemical Geology*, 268(1), 107-115.
- Dilsiz, C. (2006). Conceptual hydrodynamic model of the Pamukkale hydrothermal field, southwestern Turkey, based on hydrochemical and isotopic data. *Hydrogeology Journal*, 14(4), 562-572.
- Dobrzyński, D., Cruz-Fuentes, T., Kostka, A., Cabrera, M. D. C., & Hernández-Quesada, P. The origin of high silicon content in potentially medicinal groundwater of Gran Canaria (Canary Islands, Spain). Modelling of chemical water-rock interactions. *Balneo Research Journal*, 3(4), 108-124.
- Drever, J. I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 436 pp. Englewood Cliffs: Prentice Hall.
- Drysdale, R. N. (1999). The sedimentological significance of hydropsychid caddis-fly larvae (Order: Trichoptera) in a travertine-depositing stream: Louie Creek, Northwest Queensland, Australia. *Journal of Sedimentary Research*, 69(1).

Dunham, R. J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional textures. *AAPG Special Volumes*, A038, 108-121.

## E

Eiler, J. M. (2007). "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3), 309-327.

Eiler, J. M. (2011). Paleoclimate reconstruction using carbonate clumped isotope thermometry. *Quaternary Science Reviews*, 30(25), 3575-3588.

Embry III, A. F., & Klovan, J. E. (1971). A late Devonian reef tract on northeastern Banks Island, NWT. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 19(4), 730-781.

Emig, W. H. (1917). The travertine deposits of the Arbuckle Mountains. *Oklahoma, with reference to the plant agencies concerned in their formation: Oklahoma Geological Survey Bulletin*, 29, 75.

Emeis, K. C., Richnow, H. H., & Kempe, S. (1987). Travertine formation in Plitvice National Park, Yugoslavia: chemical versus biological control. *Sedimentology*, 34(4), 595-609.

England, B. M. (1984). The paragenesis of contrasting habits of calcite and aragonite-calcite associations from Kulnura, New South Wales, Australia. *Mineralogical magazine*, 48(349), 519-527.

Estrelha de Pinho, R. R., Rodríguez-Berriguete, A., Alonso-Zarza, A. M., & Cabrera, M. (2015). The Temisas Carbonate Building: an example of a thermogene tufa system in Gran Canaria Island. *Geogaceta*, (57), 7-10.

## F

Federico, C., Capasso, G., Paonita, A., & Favara, R. (2010). Effects of steam-heating processes on a stratified volcanic aquifer: Stable isotopes and dissolved gases in thermal waters of Vulcano Island (Aeolian archipelago). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 192(3), 178-190.

Fernández-Díaz, L., Putnis, A., Prieto, M., & Putnis, C. V. (1996). The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research*, 66(3).

Fernández-Díaz, L., Astilleros, J. M., & Pina, C. M. (2006). The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chemical Geology*, 225(3), 314-321.

Fernández-Palacios, J. M., de Nascimento, L., Otto, R., Delgado, J. D., García-del-Rey, E., Arévalo, J. R., & Whittaker, R. J. (2011). A reconstruction of Palaeo-Macaronesia, with particular reference to the long-term biogeography of the Atlantic island laurel forests. *Journal of Biogeography*, 38(2), 226-246.

Ferronsky, V. I., & Polyakov, V. A. (2012). *Isotopes of the Earth's Hydrosphere*. Springer Science & Business Media. 628 pp.

- Flockhart, D. T., Kyser, T. K., Chipley, D., Miller, N. G., & Norris, D. R. (2015). Experimental evidence shows no fractionation of strontium isotopes ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) among soil, plants, and herbivores: implications for tracking wildlife and forensic science. *Isotopes in environmental and health studies*, 51(3), 372-381.
- Flügel, E. (2004). *Microfacies of Carbonate Rocks*. Springer Berlin Heidelberg. 976 pp.
- Folk, R. L., & Chafetz, H. S. (1983). Pisoliths (pisoids) in Quaternary travertines of Tivoli, Italy. In *Coated grains* (pp. 474-487). Springer Berlin Heidelberg.
- Folk, R. L. (1993). SEM imaging of bacteria and nannobacteria in carbonate sediments and rocks. *Journal of Sedimentary Research*, 63(5).
- Font Tullot, I. (1959). El clima de las Islas Canarias. *Anuario de estudios atlánticos*, 1(5), 57-103.
- Ford, T. D. (1989). Tufa: a freshwater limestone. *Geology Today*, 5(2), 60-63.
- Ford, T. D., & Pedley, H. M. (1996). A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews*, 41(3), 117-175.
- Fouke, B. W., Farmer, J. D., Des Marais, D. J., Pratt, L., Sturchio, N. C., Burns, P. C., & Discipulo, M. K. (2000). Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA). *Journal of Sedimentary Research*, 70(3), 565-585.
- Friedman, I., & O'Neil, J. R. (1977). *Data of geochemistry: Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest* (Vol. 440). US Government Printing Office.
- Fronadini, F., Caliro, S., Cardellini, C., Chiodini, G., Morgantini, N., & Parello, F. (2008). Carbon dioxide degassing from Tuscany and northern Latium (Italy). *Global and Planetary Change*, 61(1), 89-102.

## G

- Gabitov, R. I., Sadekov, A., & Leinweber, A. (2014). Crystal growth rate effect on Mg/Ca and Sr/Ca partitioning between calcite and fluid: An in situ approach. *Chemical Geology*, 367, 70-82.
- Gandin, A., & Capezzuoli, E. (2014). Travertine: Distinctive depositional fabrics of carbonates from thermal spring systems. *Sedimentology*, 61(1), 264-290.
- García, R., Macías, A., Gallego, D., Hernández, E., Gimeno, L., & Ribera, P. (2003). Reconstruction of the Precipitation in the Canary Islands for the Period 1595-1836. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 84(8), 1037-1039.
- García del Cura, M., La Iglesia, Á., Ordóñez Delgado, S., Sanz Montero, E., & Benavente, D. (2008). Óxidos de hierro y manganeso en travertinos de Alhama de Almería. *Macla*, (9), 107-108.
- Garnett, E. R., Andrews, J. E., Preece, R. C., & Dennis, P. F. (2004). Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa. *Journal of Quaternary Science*, 19(3), 251-262.
- Gasparini, A., Custodio, E., Fontes, J. C., Jimenez, J., & Nuñez, J. (1990). Exemple d'étude géochimique et isotopique de circulations aquifères en terrain volcanique sous climat

- semi-aride (Amurga, Gran Canaria, Iles Canarias). *Journal of Hydrology*, 114(1), 61-91.
- Gibert, R. O., Taberner, C., Sáez, A., Giral, S., Alonso, R. N., Edwards, R. L., & Pueyo, J. J. (2009). Igneous origin of CO<sub>2</sub> in ancient and recent hot-spring waters and travertines from the northern Argentinean Andes. *Journal of Sedimentary Research*, 79(8), 554-567.
- Given, R. K., & Wilkinson, B. H. (1985). Kinetic control of morphology, composition, and mineralogy of abiotic sedimentary carbonates. *Journal of Sedimentary Research*, 55(1).
- Goldstein, R.H., (2008) Changing conceptual models in carbonate diagenesis: in Karst from recent to reservoirs: Ira D. Sasowsky, Charles T. Feazel, John E. Mylroie, Arthur N. Palmer, Margaret V. Palmer (eds), International conference on paleokarst & multi-permeability flow systems, *Karst-Waters Institute Special Publication 14*, p. 81-88.
- Gonfiantini, R., Gallo, G., Payne, B. R., & Taylor, C. B. (1976). Environmental isotopes and hydrochemistry in groundwater of Gran Canaria. En *Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology*. Vienna : International Atomic Energy Agency.
- González Artiles, F. J. (2007). El bosque termófilo en Gran Canaria. Tsis Doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. 233 pp.
- Götte, T., & Richter, D. K. (2009). Quantitative aspects of Mn-activated cathodoluminescence of natural and synthetic aragonite. *Sedimentology*, 56(2), 483-492.
- Goudie, A. S., & Middleton, N. J. (2001). Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews*, 56(1), 179-204.
- Gradziński, M. (2010). Factors controlling growth of modern tufa: results of a field experiment. *Geological Society, London, Special Publications*, 336(1), 143-191.
- Gradziński, M., Hercman, H., Jaśkiewicz, M., & Szczurek, S. (2013). Holocene tufa in the Slovak Karst: facies, sedimentary environments and depositional history. *Geological Quarterly*, 57(4), 769-788.
- Gradziński, M., Wroblewski, W., Duliński, M., & Hercman, H. (2014). Earthquake-affected development of a travertine ridge. *Sedimentology*, 61(1), 238-263.
- Grossman, E. L., & Ku, T. L. (1986). Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 59, 59-74.
- Guido, A., Rosso, A., Sanfilippo, R., Russo, F., & Mastandrea, A. (2016). Frutexitites from microbial/ metazoan bioconstructions of recent and Pleistocene marine caves (Sicily, Italy). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 453, 127-138.
- Guo, L., & Riding, R. (1992). Aragonite laminae in hot water travertine crusts, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology*, 39(6), 1067-1079.
- Guo, L., & Riding, R. (1998). Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology*, 45(1), 163-180.
- Guo, L., & Riding, R. (1999). Rapid facies changes in Holocene fissure ridge hot spring travertines, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology*, 46(6), 1145-1158.
- Gysi, A. P., & Stefánsson, A. (2012). Mineralogical aspects of CO<sub>2</sub> sequestration during hydrothermal basalt alteration—An experimental study at 75 to 250 °C and elevated



pCO<sub>2</sub>. *Chemical Geology*, 306, 146-159.;

## H

- Habermann, D., Neuser, R. D., & Richter, D. K. (1996). REE-activated cathodoluminescence of calcite and dolomite: high-resolution spectrometric analysis of CL emission (HRS-CL). *Sedimentary Geology*, 101(1-2), 1-7.
- Habermann, D., Neuser, R. D., & Richter, D. K. (1998). Low limit of Mn<sup>2+</sup>-activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. *Sedimentary Geology*, 116(1-2), 13-24.
- Halas, S., & Wolacewicz, W. (1982). The experimental study of oxygen isotope exchange reaction between dissolved bicarbonate and water. *The Journal of Chemical Physics*, 76(11), 5470-5472.;
- Han, L. F., Plummer, L. N., & Aggarwal, P. (2014). The curved <sup>14</sup>C vs. <sup>δ</sup><sup>13</sup>C relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age-and geochemical interpretations. *Chemical Geology*, 387, 111-125.
- Hancock, P. L., Chalmers, R. M. L., Altunel, E., & Çakir, Z. (1999). Travertines: using travertines in active fault studies. *Journal of Structural Geology*, 21(8), 903-916.
- Hoefs, J. (2008). *Stable isotope geochemistry*. Springer Science & Business Media. Berlín. 285 pp.
- Horibe, Y., & Oba, T. (1972). Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems. *Fossils*, 23(24), 69-79.
- Horvatinčić, N., Bronić, I. K., & Obelić, B. (2003). Differences in the 14C age, <sup>δ</sup><sup>13</sup>C and <sup>δ</sup><sup>18</sup>O of Holocene tufa and speleothem in the Dinaric Karst. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 193(1), 139-157.
- Huerta, P., Rodríguez-Berriguete, Á., Martín-García, R., Martín-Pérez, A., Fernández, Á. L. I., & Alonso-Zarza, A. M. (2015). The role of climate and aeolian dust input in calcrete formation in volcanic islands (Lanzarote and Fuerteventura, Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 417, 66-79.
- Huerta, P., Armenteros, I., Tomé, O. M., González, P. R., Silva, P. G., González-Aguilera, D., & Carrasco-García, P. (2016). 3-D modelling of a fossil tufa outcrop. The example of La Peña del Manto (Soria, Spain). *Sedimentary Geology*, 333, 130-146.

## I

- Instituto de Higiene de Las Palmas (1931). Análisis químico cuantitativo y cualitativo del agua de Azuaje.
- Instituto Provincial de Sanidad (1946). Análisis químico cuantitativo del agua de Azuaje.

## J

- Johnson, T. M., & DePaolo, D. J. (1997). Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems: 2. Flow investigation using Sr isotope ratios. *Water Resources Research*, 33(1), 197-209.
- Jones, B. (1991). Genesis of terrestrial oncoids, Cayman Islands, British West Indies. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 28(3), 382-397.
- Jones, B. (2009). Cave pearls—the integrated product of abiogenic and biogenic processes. *Journal of Sedimentary Research*, 79(9), 689-710.
- Jones, B., & Renaut, R. W. (1994). Crystal fabrics and microbiota in large pisoliths from Laguna Pastos Grandes, Bolivia. *Sedimentology*, 41(6), 1171-1202.
- Jones, B., & Renaut, R. W. (1995). Noncrystallographic calcite dendrites from hot-spring deposits at Lake Bogoria, Kenya. *Journal of Sedimentary Research*, 65(1).
- Jones, B., & Renaut, R. W. (1996). Morphology and growth of aragonite crystals in hot-spring travertines at Lake Bogoria, Kenya Rift Valley. *Sedimentology*, 43(2), 323-340.
- Jones, B., Renaut, R. W., & Rosen, M. R. (2000). Trigonal dendritic calcite crystals forming from hot spring waters at Waikite, North Island, New Zealand. *Journal of Sedimentary Research*, 70(3), 586-603.
- Jones, B., Renaut, R. W., Bernhart Owen, R., & Torfason, H. (2005). Growth patterns and implications of complex dendrites in calcite travertines from Lýsuhóll, Snæfellsnes, Iceland. *Sedimentology*, 52(6), 1277-1301.;
- Jones, B., & Renaut, R. W. (2007). Selective mineralization of microbes in Fe-rich precipitates (jarosite, hydrous ferric oxides) from acid hot springs in the Waiotapu geothermal area, North Island, New Zealand. *Sedimentary Geology*, 194(1), 77-98.
- Jones, B., & Renaut, R. W. (2010). Calcareous spring deposits in continental settings. *Developments in Sedimentology*, 61, 177-224.
- Jones, B., & Peng, X. (2014). Signatures of biologically influenced CaCO<sub>3</sub> and Mg–Fe silicate precipitation in hot springs: Case study from the Ruidian geothermal area, western Yunnan Province, China. *Sedimentology*, 61(1), 56-89.
- Jones, B., & Peng, X. (2016). Mineralogical, crystallographic, and isotopic constraints on the precipitation of aragonite and calcite at Shiqiang and other hot springs in Yunnan Province, China. *Sedimentary Geology*, 345, 103-125.
- Jung, S. J. A., Davies, G. R., Ganssen, G. M., & Kroon, D. (2004). Stepwise Holocene aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth and Planetary Science Letters*, 221(1), 27-37.

## K

- Kafri, U., & Yechieli, Y. (2010). *Groundwater Base Level Changes and Adjoining Hydrological Systems*. Springer Science & Business Media.
- Kano, A. y Fujii, H., (2000). Origin of the gross morphology and internal texture of tufas of Shirokawa Town, Ehime Prefecture, southwest Japan. *The Journal of the Geological*

*Society of Japan*, 106(6), 397-412.

- Kano, A., Matsuoka, J., Kojo, T., & Fujii, H. (2003). Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 191(2), 243-262.
- Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Tóth, M., & Kovács, M. B. (2008). Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geology*, 211(3), 53-72.
- Kele, S., Özkul, M., Fórizs, I., Gökgöz, A., Baykara, M. O., Alçiçek, M. C., & Németh, T. (2011). Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: new evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. *Sedimentary Geology*, 238(1), 191-212.
- Kele, S., Breitenbach, S. F., Capezzuoli, E., Meckler, A. N., Ziegler, M., Millan, I. M., Kluge, T., Deák, J., Hanselmann, K., John, C.M., Yan, H., Liu, Z., Bernasconi, S.M., (2015). Temperature dependence of oxygen-and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6–95 °C temperature range. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 172-192.
- Khoury, H. N., Eberl, D. D., & Jones, B. F. (1982). Origin of magnesium clays from the Amargosa Desert, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 30(5), 327-336.
- Kim, S. T., & O'Neil, J. R. (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16), 3461-3475.
- Kim, S. T., & O'Neil, J. R. (2005). Comment on "An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperatures" by G.-T. Zhou and Y.-F. Zheng. *Geochimica et cosmochimica acta*, 69(12), 3195-3197.
- Kim, S. T., Hillaire-Marcel, C., & Mucci, A. (2006). Mechanisms of equilibrium and kinetic oxygen isotope effects in synthetic aragonite at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(23), 5790-5801.
- Kim, S. T., O'Neil, J. R., Hillaire-Marcel, C., & Mucci, A. (2007). Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: influence of temperature and  $Mg^{2+}$  concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(19), 4704-4715.
- Kitano, Y. (1962). Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 18(3), 141-145.
- Kluge, T., Affek, H. P., Dublyansky, Y., & Spötl, C. (2014). Devils Hole paleotemperatures and implications for oxygen isotope equilibrium fractionation. *Earth and Planetary Science Letters*, 400, 251-260.

## **L**

- Lapiente, M. P., Turi, B., & Blanc, P. (2000). Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization. *Applied Geochemistry*, 15(10), 1469-1493.
- Larrasoña, J. C., Roberts, A. P., Liu, Q., Lyons, R., Oldfield, F., Rohling, E. J., & Heslop, D. (2015). Source-to-sink magnetic properties of NE Saharan dust in Eastern Mediterranean marine sediments: review and paleoenvironmental implications. *Frontiers in Earth Science*, 3, 19.
- Leinfelder, R. R., & Hartkopf-Fröder, C., (1990). In situ accretion mechanism of concavo-convex lacustrine oncolites ('swallow nests') from the Oligocene of the Mainz Basin, Rhineland,

FRG. *Sedimentology*, 37(2), 287-301.

Loges, A., Wagner, T., Barth, M., Bau, M., Göb, S., & Markl, G. (2012). Negative Ce anomalies in Mn oxides: the role of Ce<sup>4+</sup> mobility during water–mineral interaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86, 296-317.

Lomoschitz, A., & Corominas, J. (1997). La depresión de Tirajana, Gran Canaria. Una macroforma erosiva producida por grandes deslizamientos. *Cuaternario y Geomorfología*, 11(3–4), 75-92.

Lomoschitz, A., Hervás, J., Yepes, J., & Meco, J. (2008). Characterisation of a Pleistocene debris-avalanche deposit in the Tenteniguada Basin, Gran Canaria Island, Spain. *Landslides*, 5(2), 227-234.

Luque, A., Martín, J. L., Dorta, P., & Mayer, P. (2013). Temperature Trends on Gran Canaria (Canary Islands). An Example of Global Warming over the Subtropical Northeastern Atlantic. *Atmospheric and Climate Sciences*, 2014.

## **M**

Macau Vilar, F. (1957). Estudio hidrológico de Gran Canaria. *Anuario de Estudios Atlánticos*, 1(3), 09-46.

Mackenzie, F. T., & Lerman, A. (2006). *Carbon in the Geobiosphere:-Earth's Outer Shell* (Vol. 25). Springer Science & Business Media. 402 pp.

Makovicky, E. (2012). Twinning of aragonite—the OD approach. *Mineralogy and Petrology*, 106(1-2), 19-24.

Maliva, R. G., Missimer, T. M., Leo, K. C., Statom, R. A., Dupraz, C., Lynn, M., & Dickson, J. A. D. (2000). Unusual calcite stromatolites and pisoids from a landfill leachate collection system. *Geology*, 28(10), 931-934.

Mangas, J., Marrero, A. and Suarez, C. (2004). Características geológicas del travertino de Los Cristos, Barranco de Azuaje (Gran Canaria, Islas Canarias). *Geotemas*, 6 (2), 83-86.

Marrero, Á., Ravazzi, C., Soler, E., Cabrera, M.C., Daina, P., & Pérez-Torrado, F.J. (2015). Improntas vegetales en depósitos carbonatados del yacimiento de El Horno en el Barranco de Azuaje: historia de una charca Holocena en Gran canaria. Libro de abstracts, FLORAMAC 2015, Las Palmas de Gran Canaria.

Martín-García, R., Alonso-Zarza, A. M., & Martín-Pérez, A. (2009). Loss of primary texture and geochemical signatures in speleothems due to diagenesis: evidences from Castañar Cave, Spain. *Sedimentary geology*, 221(1), 141-149.

Martín-García, R., Martín-Pérez, A., & Alonso-Zarza, A. M. (2011). Weathering of host rock and corrosion over speleothems in Castañar cave, Spain: an example of a complex meteoric environment. *Carbonates and evaporites*, 26(1), 83-94.

Martín-García, R., Alonso-Zarza, A. M., Martín-Pérez, A., Schröder-Ritzrau, A., & Ludwig, T. (2014). Relationships between colour and diagenesis in the aragonite-calcite speleothems in Basajaún Etxea cave, Spain. *Sedimentary Geology*, 312, 63-75.

Marzol Jaén, M. V., & Máyer Suárez, P. (2012). Algunas reflexiones acerca del clima de las islas

- Canarias. *Nimbus*, 29-30.
- Mayewski, P. A., Rohling, E. E., Stager, J. C., Karlén, W., Maasch, K. A., Meeker, L. D., Meyerson, E.A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., & Lee-Thorp, J. (2004). Holocene climate variability. *Quaternary research*, 62(3), 243-255.
- McBride, J. H., Guthrie, W. S., Faust, D. L., & Nelson, S. T. (2012). A structural study of thermal tufas using ground-penetrating radar. *Journal of Applied Geophysics*, 81, 38-47.
- McCrea, J. M. (1950). On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 849-857.
- Meixiang, Z., & Wei, T. (1987). Surface hydrothermal minerals and their distribution in the Tengchong geothermal area, China. *Geothermics*, 16(2), 181-195.
- Meldrum, F. C., & Cölfen, H. (2008). Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. *Chemical reviews*, 108(11), 4332-4432.
- Menéndez, I., Silva, P. G., Martín-Betancor, M., Pérez-Torrado, F. J., Guillou, H., & Scaillet, S. (2008). Fluvial dissection, isostatic uplift, and geomorphological evolution of volcanic islands (Gran Canaria, Canary Islands, Spain). *Geomorphology*, 102(1), 189-203.
- Mestre, A., & Felipe, L. (2012). Atlas climático de los archipiélagos de Canarias, Madeira y Azores. Temperatura del aire y precipitación (1971-2000). Lisboa, Agencia estatal de Meteorología e Instituto de Meteorología de Portugal.
- Mickler, P. J., Banner, J. L., Stern, L., Asmerom, Y., Edwards, R. L., & Ito, E. (2004). Stable isotope variations in modern tropical speleothems: evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4381-4393.
- Minissale, A., Kerrick, D. M., Magro, G., Murrell, M. T., Paladini, M., Rihs, S., ... & Vaselli, O. (2002). Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2), 709-728.
- Minissale, A. (2004). Origin, transport and discharge of CO<sub>2</sub> in central Italy. *Earth-Science Reviews*, 66(1), 89-141.
- Mook, W. G., Bommerson, J. C., & Staverman, W. H. (1974). Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22(2), 169-176.
- Mook, W. G. (Ed.). (2000). *Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications*. Unesco. 6 vol.
- Myrntinen, A., Becker, V., & Barth, J. A. C. (2012). A review of methods used for equilibrium isotope fractionation investigations between dissolved inorganic carbon and CO<sub>2</sub>. *Earth-Science Reviews*, 115(3), 192-199.



## N

- Navarro, D.J., Chil, G., Suarez, P., de Rosa, M., Gonzalez, M., Navarro, M., y Déniz, D. (1869) Análisis de las aguas minerales de Azuage en Gran Canaria e informe médico sobre sus cualidades. Sociedad Económica de Amigos del País de Las Palmas. 31 pp.
- Neumann, E. R., Griffin, W. L., Pearson, N. J., & O'reilly, S. Y. (2004). The evolution of the upper mantle beneath the Canary Islands: information from trace elements and Sr isotope ratios in minerals in mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 45(12), 2573-2612.
- Nielsen, L. C., De Yoreo, J. J., & DePaolo, D. J. (2013). General model for calcite growth kinetics in the presence of impurity ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 115, 100-114.

## O

- O'Brien, G. R., Kaufman, D. S., Sharp, W. D., Atudorei, V., Parnell, R. A., & Crossey, L. J. (2006). Oxygen isotope composition of annually banded modern and mid-Holocene travertine and evidence of paleomonsoon floods, Grand Canyon, Arizona, USA. *Quaternary Research*, 65(3), 366-379.
- Okumura, T., Takashima, C., Shiraishi, F., & Kano, A. (2012). Textural transition in an aragonite travertine formed under various flow conditions at Pancuran Pitu, Central Java, Indonesia. *Sedimentary Geology*, 265, 195-209.
- Okumura, T., Takashima, C., & Kano, A. (2013)a. Textures and processes of laminated travertines formed by unicellular cyanobacteria in Myoken hot spring, southwestern Japan. *Island Arc*, 22(3), 410-426.
- Okumura, T., Takashima, C., Shiraishi, F., Nishida, S., & Kano, A. (2013)b. Processes forming daily lamination in a microbe-rich travertine under low flow condition at the Nagano-yu Hot Spring, southwestern Japan. *Geomicrobiology Journal*, 30(10), 910-927.
- Olsson, J., Stipp, S. L. S., Makovicky, E., & Gislason, S. R. (2014). Metal scavenging by calcium carbonate at the Eyjafjallajökull volcano: A carbon capture and storage analogue. *Chemical Geology*, 384, 135-148.
- Ordóñez, S., Gonzales, J. A., & del Cura, M. G. (1986). Pétrographie et morphologie des édifices tuffeux quaternaires du centre de l'Espagne. *Méditerranée*, 57(1), 52-60.
- Ordóñez, S., Martín, J. G., Del Cura, M. G., & Pedley, H. M. (2005). Temperate and semi-arid tufas in the Pleistocene to Recent fluvial barrage system in the Mediterranean area: The Ruidera Lakes Natural Park (Central Spain). *Geomorphology*, 69(1), 332-350.
- Ordóñez, S., & Benavente, D. (2014). Revisión de los modelos hidrogeoquímicos de génesis de tobas calcáreas. *Estudios Geológicos*, 70(2), e013.
- Osácar, M. C., Arenas, C., Vázquez-Urbez, M., Sancho, C., Auqué, L. F., & Pardo, G. (2013). Environmental Factors Controlling the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  Variations of Recent Fluvial Tufas: A 12-Year Record from the Monasterio de Piedra Natural Park (Ne Iberian Peninsula). *Journal of Sedimentary Research*, 83(4), 309-322.
- Owen, R. B., Renaut, R. W., & Jones, B. (2008). Geothermal diatoms: a comparative study of

floras in hot spring systems of Iceland, New Zealand, and Kenya. *Hydrobiologia*, 610(1), 175-192.

Özkul, M., Varol, B., & Alçiçek, M. C. (2002). Depositional environments and petrography of Denizli travertines. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 125, 13-29.

Özkul, M., Gökgöz, A., Kele, S., Baykara, M. O., Shen, C. C., Chang, Y. W., Kaya, A. Hançer, M., Aratman, C., Akin, T., & Örü, Z. (2014). Sedimentological and geochemical characteristics of a fluvial travertine: a case from the eastern Mediterranean region. *Sedimentology*, 61(1), 291-318.

## P

Panichi, C., Torgiorgi, E., 1976. Carbon isotopic composition of CO<sub>2</sub> from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal area. *Proc. 2nd UN Symp. On the Develop and Use of Geotherm. Energy*, 20-29 May 1975, San Francisco, U.S.A, pp. 815-825.

Paquette, J., & Reeder, R. J. (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 735-749.;

Pazzaglia, F., Barchi, M. R., Buratti, N., Cherin, M., Pandolfi, L., & Ricci, M. (2013). Pleistocene calcareous tufa from the Ellera basin (Umbria, central Italy) as a key for an integrated paleoenvironmental and tectonic reconstruction. *Quaternary International*, 292, 59-70.

Pedley, H. M. (1990). Classification and environmental models of cool freshwater tufas. *Sedimentary Geology*, 68(1-2), 143-154.

Pedley, M., Martin, J. A. G., Delgado, S. O., & García Del Cura, M. (2003). Sedimentology of Quaternary perched springline and paludal tufas: criteria for recognition, with examples from Guadalajara Province, Spain. *Sedimentology*, 50(1), 23-44.

Pedley, M., & Hill, I. (2003). The recognition of barrage and paludal tufa systems by GPR: case studies in the geometry and correlation of Quaternary freshwater carbonates. *Geological Society, London, Special Publications*, 211(1), 207-223.

Pedley, M. (2009). Tufas and travertines of the Mediterranean region: a testing ground for freshwater carbonate concepts and developments. *Sedimentology*, 56(1), 221-246.

Peng, X., & Jones, B. (2012). Rapid precipitation of silica (opal-A) disguises evidence of biogenicity in high-temperature geothermal deposits: case study from Dagunguo hot spring, China. *Sedimentary Geology*, 257, 45-62.

Pentecost, A., Jones, B., & Renaut, R. W. (2003). What is a hot spring? *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40(11), 1443-1446.

Pentecost, A. (2005). *Travertine*. Springer Science & Business Media. Berlín-Heidelberg. 445 pp.

Pérez-Torrado, F. J. (1992). Volcanoestratigrafía del grupo Roque Nublo (Gran Canaria) (Doctoral dissertation, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria).

Pérez-Torrado, F. J., Marti, J., Mangas, J., & Day, S. (1997). Ignimbrites of the Roque Nublo group, Gran Canaria, Canary Islands. *Bulletin of volcanology*, 58(8), 647-654.

- Pérez-Torrado, F. J. (2008). Geología de Gran Canaria. Itinerarios geológicos por las Islas Canarias. Gran Canaria. Sociedad Geológica de España, Geo-Guías, 5, 27-39.
- Pirajno, F. (2009). Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer Netherlands. 1250 pp.
- Plee, K., Ariztegui, D., Martini, R., & Davaud, E. (2008). Unravelling the microbial role in ooid formation—results of an in situ experiment in modern freshwater Lake Geneva in Switzerland. *Geobiology*, 6(4), 341-350.
- Plee, K., Pacton, M., & Ariztegui, D. (2010). Discriminating the role of photosynthetic and heterotrophic microbes triggering low-Mg calcite precipitation in freshwater biofilms (Lake Geneva, Switzerland). *Geomicrobiology Journal*, 27(5), 391-399.
- Potter-McIntyre, S., Allen, J., Lee, S. Y., Han, W. S., Chan, M., & McPherson, B. (2013). Iron precipitation in a natural CO<sub>2</sub> reservoir: Jurassic Navajo Sandstone in the northern San Rafael Swell, UT, USA. *Geofluids*, 13(1), 82-92.
- Prado Pérez, A.J., Aracil, E., & del Villar, L. P. (2010). Informes Técnicos Ciemat 1211.
- Prado Pérez, A. J., del Villar, L. P., & Huertas, A. D. (2000). *El sistema termal de Alicún de las Torres (Granada) como análogo natural de escape de CO<sub>2</sub> en forma de DIC*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

## **R**

- Rainey, D. K., & Jones, B. (2009). Abiotic versus biotic controls on the development of the Fairmont Hot Springs carbonate deposit, British Columbia, Canada. *Sedimentology*, 56(6), 1832-1857.
- Reed, R. M., & Milliken, K. L. (2003). How to overcome imaging problems associated with carbonate minerals on SEM-based cathodoluminescence systems. *Journal of Sedimentary Research*, 73(2), 328-332.
- Ricketts, J. W., Karlstrom, K. E., Priewisch, A., Crossey, L. J., Polyak, V. J., & Asmerom, Y. (2014). Quaternary extension in the Rio Grande rift at elevated strain rates recorded in travertine deposits, central New Mexico. *Lithosphere*, 6(1), 3-16.
- Rimstidt, J. D., Balog, A., & Webb, J. (1998). Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(11), 1851-1863.
- Rodríguez-Berriguete, A., Alonso-Zarza, A. M., Cabrera, M. C., & Rodríguez-Gonzalez, A. (2012)a. The Azuaje travertine: an example of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain. *Sedimentary Geology*, 277, 61-71.
- Rodríguez-Berriguete, Á., Alonso-Zarza, A. M., Cabrera, M. C., & Perez-Torrado, F. J. (2012)b. Caracterización petrográfica de los travertinos aragoníticos del Barranco de Azuaje (Gran Canaria).
- Rodríguez, D., Martín, L.F., y Cabrera, M.C. (2008). Geología de Gran Canaria. Itinerarios geológicos por las Islas Canarias. Hidrogeología y recursos hídricos en Gran Canaria. Sociedad Geológica de España, Geo-Guías, 5, 27-39.

- Rodriguez-Gonzalez, A., Fernandez-Turiel, J. L., Perez-Torrado, F. J., Hansen, A., Aulinas, M., Carracedo, J. C., Jimeno, D., Guillou, H., Paris, R. & Paterne, M. (2009). The Holocene volcanic history of Gran Canaria island: implications for volcanic hazards. *Journal of Quaternary Science*, 24(7), 697-709.
- Romanek, C. S., Grossman, E. L., & Morse, J. W. (1992). Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1), 419-430.
- Rose, T. P., Davisson, M. L., & Criss, R. E. (1996). Isotope hydrology of voluminous cold springs in fractured rock from an active volcanic region, northeastern California. *Journal of Hydrology*, 179(1-4), 207-236.
- Rosenbauer, R. J., Thomas, B., Bischoff, J. L., & Palandri, J. (2012). Carbon sequestration via reaction with basaltic rocks: geochemical modeling and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 116-133.
- S**
- Sabater, S., & Roca, J. R. (1990). Some factors affecting distribution of diatom assemblages in Pyrenean springs. *Freshwater Biology*, 24(3), 493-507.
- Sabater, S., & Roca, J. R. (1992). Ecological and biogeographical aspects of diatom distribution in Pyrenean springs. *British Phycological Journal*, 27(2), 203-213.
- Sancho, C., Arenas, C., Vázquez-Urbez, M., Pardo, G., Lozano, M. V., Peña-Monné, J. L., Hellstrom, J., Ortiz, J.E., Osácar, M.C., Auqué, L. & Torres, T. (2015). Climatic implications of the Quaternary fluvial tufa record in the NE Iberian Peninsula over the last 500 ka. *Quaternary Research*, 84(3), 398-414.
- Sanders, D., Wertl, W., & Rott, E. (2011). Spring-associated limestones of the Eastern Alps: overview of facies, deposystems, minerals, and biota. *Facies*, 57(3), 395-416.
- Santos, R. M., Ceulemans, P., & Van Gerven, T. (2012). Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), 715-725.
- Saunders, P., Rogerson, M., Wadhawan, J. D., Greenway, G., & Pedley, H. M. (2014). Mg/Ca ratios in freshwater microbial carbonates: Thermodynamic, kinetic and vital effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 147, 107-118.
- Silva, P. G. (2008). Evolución Geomorfológica de la Isla de Gran Canaria: Isostasia, vulcanismo y disección fluvial= Geomorphologic development of the Gran Canaria Island: Isostasy, Volcanism and fluvial dissection (Canary Islands Spain)(Islas Canarias, España).
- Sociedad de Amigos del País, (1869). Análisis de las aguas minerales de Azuaje en Gran Canaria, e informe médico sobre sus cualidades
- Soler, V., Castro-Almazán, J. A., Viñas, R. T., Eff-Darwich, A., Sánchez-Moral, S., Hillaire-Marcel, C., ... & Quesada, M. L. (2004). High CO<sub>2</sub> levels in boreholes at El Teide volcano complex (Tenerife, Canary Islands): implications for volcanic activity monitoring. En *Geodetic and Geophysical Effects Associated with Seismic and Volcanic Hazards* (pp. 1519-1532). Birkhäuser Basel.
- Soler-Onís, E., y Ojeda-Rodríguez, A., (2013). *Diatomeas fósiles de los travertinos del Barranco de Azuaje (Gran Canaria). ¿Son indicadoras de ambientes de aguas termales?* Conferencia en la Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 19-03-2013: <https://www.youtube.com/watch?v=...>

[com/watch?v=ogDTeRrISMM](https://www.youtube.com/watch?v=ogDTeRrISMM)

- SPA-15, (1975). Estudio científico de los recursos de agua en las Islas Canarias (SPA/69/515). Ministerio de Obras Públicas. Dirección General de Obras Hidráulicas. UNESCO. Las Palmas de Gran Canaria, España.
- Spötl, C., Fohlmeister, J., Cheng, H., & Boch, R. (2016). Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria. *Chemical Geology*, 435, 60-70.
- Stefánsson, A., Sveinbjörnsdóttir, Á. E., Heinemeier, J., Arnórsson, S., Kjartansdóttir, R., & Kristmannsdóttir, H. (2016). Mantle CO<sub>2</sub> degassing through the Icelandic crust: Evidence from carbon isotopes in groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 300-319.
- Stockner, J. G. (1967). Observations of thermophilic algal communities in Mount Rainier and Yellowstone National Parks. *Limnology and Oceanography*, 12(1), 13-17.;
- Stockner, J. G. (1968). The ecology of a diatom community in a thermal stream. *British Phycological Bulletin*, 3(3), 501-514.;
- Sugawara, A., & Kato, T. (2000). Aragonite CaCO<sub>3</sub> thin-film formation by cooperation of Mg<sup>2+</sup> and organic polymer matrices. *Chemical Communications*, (6), 487-488.
- Summons, R. E., Bird, L. R., Gillespie, A. L., Pruss, S. B., Roberts, M., & Sessions, A. L. (2013). Lipid biomarkers in ooids from different locations and ages: evidence for a common bacterial flora. *Geobiology*, 11(5), 420-436.

## I

- Takashima, C., Kano, A., Naganuma, T., & Tazaki, K. (2008). Laminated iron texture by iron-oxidizing bacteria in a calcite travertine. *Geomicrobiology Journal*, 25(3-4), 193-202.
- Takashima, C., Okumura, T., Nishida, S., Shimamoto, T., Koike, H., & Kano, A. (2011). Microbial Control on Lamina Formation in a Travertine of Crystal Geyser, Utah. In *Advances in Stromatolite Geobiology* (pp. 123-133). Springer Berlin Heidelberg.
- Tarutani, T., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1969). The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(8), 987-996.
- Tebo, B. M., Bargar, J. R., Clement, B. G., Dick, G. J., Murray, K. J., Parker, D., Verity, R., & Webb, S. M. (2004). Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32, 287-328.;
- Teboul, P. A., Durlet, C., Gaucher, E. C., Virgone, A., Girard, J. P., Curie, J., Lopez, B., & Camoin, G. F. (2016). Origins of elements building travertine and tufa: New perspectives provided by isotopic and geochemical tracers. *Sedimentary Geology*, 334, 97-114.
- Tesoriero, A. J., & Pankow, J. F. (1996). Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6), 1053-1063.
- Truesdell, A. H., Nathenson, M., & Rye, R. O. (1977). The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone thermal waters. *Journal of Geophysical Research*, 82(26), 3694-3704.
- Tucker, M. E., & Wright, V. P. (1990). Carbonate mineralogy and chemistry. *Carbonate Sedimentology*, 284-313.
- Turner, E. C., & Jones, B. (2005). Microscopic calcite dendrites in cold-water tufa: Implications for nucleation of micrite and cement. *Sedimentology*, 52(5), 1043-1066.



**V**

- Valle-Fuentes, F. J., Garcia-Guinea, J., Cremades, A., Correcher, V., Sanchez-Moral, S., Gonzalez-Martin, R., Sanchez-Muñoz, L., & Lopez-Arce, P. (2007). Low-magnesium uranium–calcite with high degree of crystallinity and gigantic luminescence emission. *Applied radiation and isotopes*, 65(1), 147-154.
- van Calsteren, P., & Thomas, L. (2006). Uranium-series dating applications in Natural Environmental Science. *Earth-Science Reviews*, 75(1), 155-175.
- van Noten, K., Claes, H., Soete, J., Foubert, A., Özkul, M., & Swennen, R. (2013). Fracture networks and strike–slip deformation along reactivated normal faults in Quaternary travertine deposits, Denizli Basin, western Turkey. *Tectonophysics*, 588, 154-170.
- Vázquez-Urbez, M., Pardo, G., Arenas, C., & Sancho, C. (2011). Fluvial diffidence episodes reflected in the Pleistocene tufa deposits of the River Piedra (Iberian Range, NE Spain). *Geomorphology*, 125(1), 1-10.
- Vázquez-Urbez, M., Arenas, C., & Pardo, G. (2012). A sedimentary facies model for stepped, fluvial tufa systems in the Iberian Range (Spain): the Quaternary Piedra and Mesa valleys. *Sedimentology*, 59(2), 502-526.
- Viera y Clavijo, J. (1772). Historia de la Islas Canarias.
- Viera y Clavijo, J. (1799). Diccionario de historia natural de las Islas Canarias.
- Viles, H. A., Taylor, M. P., Nicoll, K., & Neumann, S. (2007). Facies evidence of hydroclimatic regime shifts in tufa depositional sequences from the arid Naukluft Mountains, Namibia. *Sedimentary Geology*, 195(1), 39-53.

**W**

- Wanner, H., Beer, J., Bütikofer, J., Crowley, T. J., Cubasch, U., Flückiger, J., Goosse, H., Grosjean, M., Joos, F., Kaplan, J.O., Küttel, M., Müller, S.A., Prentice, I.C., Solomina, O., Syocker, T.F., Tarasov, P., Wagner, M. & Widmann, M., (2008). Mid-to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews*, 27(19), 1791-1828.
- Watkins, J. M., Nielsen, L. C., Ryerson, F. J., & DePaolo, D. J. (2013). The influence of kinetics on the oxygen isotope composition of calcium carbonate. *Earth and planetary science letters*, 375, 349-360.,
- Watkins, J. M., Hunt, J. D., Ryerson, F. J., & DePaolo, D. J. (2014). The influence of temperature, pH, and growth rate on the  $\delta^{18}\text{O}$  composition of inorganically precipitated calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 332-343.
- Wright, V. P. (1992). A revised classification of limestones. *Sedimentary Geology*, 76(3-4), 177-185.)
- Wright, V. P., & Barnett, A. J. (2015). An abiotic model for the development of textures in some South Atlantic early Cretaceous lacustrine carbonates. *Geological Society, London, Special Publications*, 418(1), 209-219.

**Z**

- Žák, K., Orvošová, M., Filippi, M., Vlček, L., Onac, B. P., Perşoiu, A., ... & Světlík, I. (2013). Cryogenic cave pearls in the periglacial zones of ice caves. *Journal of Sedimentary Research*, 83(2), 207-220.
- Zeebe, R. E. (2007). An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(9).
- Zeebe, R. E. (2014). Kinetic fractionation of carbon and oxygen isotopes during hydration of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139, 540-552.
- Zheng, Y. F. (1999). Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33(2), 109-126.
- Zhou, G. T., & Zheng, Y. F. (2003). An experimental study of oxygen isotope fractionation between inorganically precipitated aragonite and water at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3), 387-399.
- Zhou, G. T., & Zheng, Y. F. (2006). On the direction and magnitude of oxygen isotope fractionation between calcite and aragonite at thermodynamic equilibrium. *Aquatic geochemistry*, 12(3), 239-268.

## **Anexos**

### **ANEXO 1: TABLAS CÁLCULO ISOTÓPICO**

| AFLORAM. | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | %Arag. | POZO                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       | AFLORAM.              |                       |                       |                       |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|----------|---------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------|-------|-------|----|--|--|--|--|--|--|
|          |         |                                   |                                    |        | T <sub>1</sub> (-3.0) | T <sub>1</sub> (-4.0) | T <sub>1</sub> (-5.0) | T <sub>1</sub> (-6.0) | T <sub>1</sub> (-7.0) | T <sub>1</sub> (-8.0) | T <sub>2</sub> (-3.0) | T <sub>2</sub> (-4.0) | T <sub>2</sub> (-5.0) | T <sub>2</sub> (-6.0) | T <sub>2</sub> (-7.0) | T <sub>2</sub> (-8.0) | T <sub>3</sub> (-3.0) | T <sub>3</sub> (-4.0) | T <sub>3</sub> (-5.0) | T <sub>3</sub> (-6.0) | T <sub>3</sub> (-7.0) | T <sub>3</sub> (-8.0) | T <sub>3</sub> (-9.0) |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
| 3        | POZ-1A  | -4.13                             | 26.65                              | 90     | 20.84                 | 29.31                 | 16.36                 | 30.31                 | 12.08                 | 31.32                 | 7.98                  | 32.32                 | 27.47                 | 29.31                 | 1.26                  | 34.84                 | -3.02                 | 35.85                 | -7.17                 | 36.85                 | 15.75                 | 29.31                 | 11.71                 | 30.31 | 7.78   | 31.32 | 3.96  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-1B  | -3.79                             | 27.01                              | 95     | 19.27                 | 29.65                 | 14.87                 | 30.66                 | 10.65                 | 31.66                 | 6.61                  | 32.67                 | 25.69                 | 29.65                 | -0.18                 | 35.18                 | -4.41                 | 36.18                 | -8.52                 | 37.19                 | 14.34                 | 29.65                 | 10.35                 | 30.66 | 6.46   | 31.66 | 2.67  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-2A  | -3.78                             | 27.02                              | 100    | 19.24                 | 29.66                 | 14.84                 | 30.66                 | 10.62                 | 31.67                 | 6.58                  | 32.67                 | 25.65                 | 29.66                 | -0.21                 | 35.19                 | -4.44                 | 36.19                 | -8.55                 | 37.20                 | 14.32                 | 29.66                 | 10.32                 | 30.66 | 6.43   | 31.67 | 2.64  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-2B  | -3.76                             | 27.03                              | 95     | 19.17                 | 29.68                 | 14.77                 | 30.68                 | 10.56                 | 31.68                 | 6.52                  | 32.69                 | 25.58                 | 29.68                 | -0.28                 | 35.20                 | -4.51                 | 36.21                 | -8.61                 | 37.21                 | 12.83                 | 30.03                 | 10.26                 | 30.68 | 6.37   | 31.68 | 2.58  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-3   | -2.25                             | 28.59                              | 80     | 12.58                 | 31.20                 | 8.47                  | 32.20                 | 4.52                  | 33.20                 | 0.74                  | 34.21                 | 17.99                 | 31.20                 | -6.43                 | 36.67                 | -10.47                | 37.68                 | -14.39                | 38.68                 | 8.25                  | 31.20                 | 4.42                  | 32.20 | 0.68   | 33.20 | -2.95 | 34 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-6A  | -4.04                             | 26.74                              | 40     | 20.43                 | 29.40                 | 15.98                 | 30.40                 | 11.71                 | 31.41                 | 7.63                  | 32.41                 | 27.02                 | 29.40                 | 0.89                  | 34.93                 | -3.38                 | 35.93                 | -7.51                 | 36.94                 | 16.11                 | 29.22                 | 12.07                 | 30.22 | 8.13   | 31.23 | 4.29  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-6B  | -4.22                             | 26.56                              | 90     | 21.24                 | 29.22                 | 16.75                 | 30.22                 | 12.45                 | 31.23                 | 8.34                  | 32.23                 | 27.94                 | 29.22                 | 1.63                  | 34.76                 | -2.65                 | 35.76                 | -6.81                 | 36.77                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-7A  | -4.94                             | 25.82                              | 35     | 24.62                 | 28.50                 | 19.97                 | 29.50                 | 15.53                 | 30.50                 | 11.28                 | 31.51                 | 31.75                 | 28.50                 | 4.71                  | 34.06                 | 0.33                  | 35.06                 | -3.92                 | 36.07                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-10A | -4.72                             | 26.04                              | 80     | 23.59                 | 28.71                 | 18.99                 | 29.72                 | 14.60                 | 30.72                 | 10.39                 | 31.73                 | 30.60                 | 28.71                 | 3.78                  | 34.27                 | -0.58                 | 35.27                 | -4.80                 | 36.28                 | 18.20                 | 28.71                 | 14.09                 | 29.72 | 10.10  | 30.72 | 6.21  | 31 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-10B | -4.05                             | 26.74                              | 90     | 20.47                 | 29.39                 | 16.01                 | 30.39                 | 11.75                 | 31.40                 | 7.66                  | 32.40                 | 27.06                 | 29.39                 | 0.92                  | 34.92                 | -3.34                 | 35.93                 | -7.48                 | 36.93                 | 15.42                 | 29.39                 | 11.39                 | 30.39 | 7.47   | 31.40 | 3.66  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-11  | -4.38                             | 26.39                              | 80     | 22.01                 | 29.05                 | 17.48                 | 30.06                 | 13.15                 | 31.06                 | 9.01                  | 32.07                 | 28.81                 | 29.05                 | 2.34                  | 34.60                 | -1.97                 | 35.60                 | -6.15                 | 36.61                 | 16.80                 | 29.05                 | 12.73                 | 30.06 | 8.77   | 31.06 | 4.92  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-12  | -2.66                             | 28.17                              | 85     | 14.34                 | 30.78                 | 10.15                 | 31.78                 | 6.14                  | 32.79                 | 2.29                  | 33.79                 | 20.03                 | 30.78                 | -4.77                 | 36.27                 | -8.86                 | 37.27                 | -12.83                | 38.28                 | 9.87                  | 30.78                 | 5.99                  | 31.78 | 2.22   | 32.79 | -1.46 | 33 |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-16  | -4.98                             | 25.78                              | 30     | 24.80                 | 28.46                 | 20.14                 | 29.46                 | 15.70                 | 30.47                 | 11.44                 | 31.47                 | 31.96                 | 28.46                 | 4.87                  | 34.02                 | 0.49                  | 35.02                 | -3.77                 | 36.03                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-17B | -5.02                             | 25.74                              | 20     | 24.99                 | 28.42                 | 20.33                 | 29.42                 | 15.87                 | 30.42                 | 11.61                 | 31.43                 | 32.17                 | 28.42                 | 5.05                  | 33.98                 | 0.65                  | 34.98                 | -3.61                 | 35.99                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-17B | -4.62                             | 26.15                              | 30     | 23.11                 | 28.82                 | 18.54                 | 29.82                 | 14.16                 | 30.82                 | 9.97                  | 31.83                 | 30.06                 | 28.82                 | 3.34                  | 34.37                 | -1.00                 | 35.37                 | -5.21                 | 36.38                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | POZ-18  | -5.48                             | 25.26                              | 0      | 27.24                 | 27.95                 | 22.47                 | 28.95                 | 17.92                 | 29.96                 | 13.57                 | 30.96                 | 34.70                 | 27.95                 | 7.08                  | 33.53                 | 2.62                  | 34.53                 | -1.70                 | 35.54                 |                       |                       |                       |       |        |       |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | C.G.R.  | -6.12                             | 24.60                              | 0      | 30.41                 | 27.31                 | 25.50                 | 28.31                 | 20.80                 | 29.32                 | 16.32                 | 30.32                 | 38.23                 | 27.31                 | 9.92                  | 32.90                 | 5.37                  | 33.91                 | 0.96                  | 34.91                 | 18.20                 | 31.20                 | 14.09                 | 32.20 | 10.10  | 33.20 | 6.21  | 34 |  |  |  |  |  |  |
|          | MAX.    |                                   |                                    |        | 30.41                 | 31.20                 | 25.50                 | 32.20                 | 20.80                 | 33.20                 | 16.32                 | 34.21                 | 38.23                 | 31.20                 | 9.92                  | 32.90                 | 5.37                  | 33.91                 | 0.96                  | 34.91                 | 18.20                 | 31.20                 | 14.09                 | 32.20 | 10.10  | 33.20 | 6.21  | 34 |  |  |  |  |  |  |
|          | PROM    |                                   |                                    |        | 21.67                 | 29.15                 | 17.15                 | 30.15                 | 12.84                 | 31.15                 | 8.70                  | 32.16                 | 28.39                 | 29.15                 | 1.99                  | 34.69                 | -2.30                 | 35.69                 | -6.47                 | 36.70                 | 14.19                 | 29.70                 | 10.33                 | 30.67 | 6.44   | 31.67 | 2.65  | 32 |  |  |  |  |  |  |
|          | MIN.    |                                   |                                    |        | 12.58                 | 27.31                 | 8.47                  | 28.31                 | 4.52                  | 29.32                 | 0.74                  | 30.32                 | 17.99                 | 27.31                 | -6.43                 | 32.90                 | -10.47                | 33.91                 | -14.39                | 34.91                 | 8.25                  | 28.71                 | 4.42                  | 29.72 | 0.68   | 30.72 | -2.95 | 31 |  |  |  |  |  |  |
| 3        | AZ-16   | -11.32                            | 19.24                              | 98     | 60.81                 | 22.06                 | 54.29                 | 23.06                 | 48.13                 | 24.07                 | 48.13                 | 24.07                 | 42.31                 | 25.07                 | 70.47                 | 22.06                 | 35.56                 | 27.79                 | 30.16                 | 28.79                 | 24.94                 | 29.80                 | 19.90                 | 30.81 | 15.01  | 31.1  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZ-17   | -5.39                             | 25.36                              | 7      | 26.78                 | 28.04                 | 22.03                 | 29.05                 | 17.50                 | 30.05                 | 17.50                 | 30.05                 | 13.16                 | 31.06                 | 34.18                 | 28.04                 | 6.66                  | 33.62                 | 2.22                  | 34.62                 | -2.09                 | 35.63                 | -6.27                 | 36.63 | -10.33 | 37.1  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU6-1  | -5.84                             | 24.89                              | 46     | 29.02                 | 27.59                 | 24.16                 | 28.59                 | 19.53                 | 29.60                 | 19.53                 | 29.60                 | 15.11                 | 30.60                 | 36.68                 | 27.59                 | 8.67                  | 33.17                 | 4.16                  | 34.18                 | -0.21                 | 35.18                 | -4.44                 | 36.19 | -8.56  | 37.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU6-4  | -8.98                             | 21.65                              | 28     | 46.02                 | 24.43                 | 40.32                 | 25.43                 | 34.90                 | 26.43                 | 34.90                 | 26.43                 | 29.76                 | 27.44                 | 55.15                 | 24.43                 | 23.43                 | 30.10                 | 18.45                 | 31.10                 | 13.62                 | 32.11                 | 8.94                  | 33.11 | 4.41   | 34.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU6-7A | -5.61                             | 25.12                              | 11     | 27.89                 | 27.82                 | 23.09                 | 28.82                 | 18.51                 | 29.82                 | 18.51                 | 29.82                 | 14.13                 | 30.83                 | 35.42                 | 27.82                 | 7.66                  | 33.40                 | 3.19                  | 34.40                 | -1.15                 | 35.41                 | -5.36                 | 36.41 | -9.44  | 37.4  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU6-7B | -11.55                            | 19.01                              | 83     | 62.33                 | 21.83                 | 55.73                 | 22.84                 | 49.49                 | 23.84                 | 49.49                 | 23.84                 | 43.59                 | 24.85                 | 72.01                 | 21.83                 | 36.78                 | 27.57                 | 31.34                 | 28.57                 | 26.08                 | 29.58                 | 20.99                 | 30.59 | 16.07  | 31.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU6-8  | -8.34                             | 22.32                              | 13     | 42.29                 | 25.07                 | 36.78                 | 26.08                 | 31.55                 | 27.08                 | 31.55                 | 27.08                 | 26.57                 | 28.09                 | 51.17                 | 25.07                 | 20.27                 | 30.73                 | 15.39                 | 31.74                 | 10.66                 | 32.74                 | 6.08                  | 33.75 | 1.64   | 34.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-1  | -9.71                             | 20.90                              | 11     | 50.41                 | 23.69                 | 44.47                 | 24.69                 | 38.84                 | 25.70                 | 38.84                 | 25.70                 | 33.50                 | 26.70                 | 59.76                 | 23.69                 | 27.10                 | 29.38                 | 21.99                 | 30.39                 | 17.04                 | 31.39                 | 12.26                 | 32.40 | 7.62   | 33.4  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-4  | -11.48                            | 19.07                              |        | 61.89                 | 21.90                 | 55.31                 | 22.90                 | 49.09                 | 23.91                 | 49.09                 | 23.91                 | 43.22                 | 24.91                 | 71.57                 | 21.90                 | 36.43                 | 27.63                 | 31.00                 | 28.64                 | 25.75                 | 29.64                 | 20.67                 | 30.65 | 15.76  | 31.4  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-6A | -9.60                             | 21.02                              | 92     | 49.72                 | 23.80                 | 43.82                 | 24.81                 | 38.22                 | 25.81                 | 38.22                 | 25.81                 | 32.91                 | 26.82                 | 59.04                 | 23.80                 | 26.52                 | 29.49                 | 21.43                 | 30.50                 | 16.51                 | 31.50                 | 11.74                 | 32.51 | 7.12   | 33.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-6B | -9.83                             | 20.78                              | 96     | 51.13                 | 23.57                 | 45.16                 | 24.57                 | 39.49                 | 25.58                 | 39.49                 | 25.58                 | 34.12                 | 26.58                 | 60.52                 | 23.57                 | 27.70                 | 29.26                 | 22.57                 | 30.27                 | 17.61                 | 31.27                 | 12.80                 | 32.28 | 8.15   | 33.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-6C | -10.71                            | 19.87                              | 91     | 56.75                 | 22.68                 | 50.46                 | 23.68                 | 44.51                 | 24.69                 | 44.51                 | 24.69                 | 38.88                 | 25.69                 | 66.33                 | 22.68                 | 32.30                 | 28.39                 | 27.01                 | 29.40                 | 21.90                 | 30.40                 | 16.95                 | 31.41 | 12.16  | 32.4  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-7A | -7.99                             | 22.67                              | 81     | 40.36                 | 25.42                 | 34.95                 | 26.42                 | 29.81                 | 27.43                 | 29.81                 | 27.43                 | 24.91                 | 28.43                 | 49.10                 | 25.42                 | 18.62                 | 31.07                 | 13.79                 | 32.07                 | 9.11                  | 33.08                 | 4.58                  | 34.08 | 0.19   | 35.1  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-7B | -8.40                             | 22.25                              | 58     | 42.65                 | 25.01                 | 37.12                 | 26.02                 | 31.87                 | 27.02                 | 31.87                 | 27.02                 | 26.87                 | 28.03                 | 51.55                 | 25.01                 | 20.57                 | 30.67                 | 15.68                 | 31.67                 | 10.94                 | 32.68                 | 6.35                  | 33.69 | 1.91   | 34.1  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | AZU5-8  | -8.30                             | 22.36                              | 84     | 42.07                 | 25.12                 | 36.57                 | 26.12                 | 31.34                 | 27.12                 | 31.34                 | 27.12                 | 26.37                 | 28.13                 | 50.93                 | 25.12                 | 20.08                 | 30.77                 | 15.20                 | 31.77                 | 10.48                 | 32.78                 | 5.91                  | 33.79 | 1.47   | 34.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | MAX.    |                                   |                                    |        | 62.33                 | 28.04                 | 55.73                 | 29.05                 | 49.49                 | 30.05                 | 49.49                 | 30.05                 | 43.59                 | 31.06                 | 72.01                 | 28.04                 | 36.78                 | 33.62                 | 31.34                 | 34.62                 | 26.08                 | 35.63                 | 20.99                 | 36.63 | 16.07  | 37.1  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | PROM    |                                   |                                    |        | 46.01                 | 24.54                 | 40.28                 | 25.54                 | 34.85                 | 26.54                 | 34.85                 | 26.54                 | 29.69                 | 27.55                 | 54.93                 | 24.54                 | 23.22                 | 30.20                 | 18.24                 | 31.21                 | 13.41                 | 32.21                 | 8.74                  | 33.22 | 4.21   | 34.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |
|          | MIN.    |                                   |                                    |        | 26.78                 | 21.83                 | 22.03                 | 22.84                 | 17.50                 | 23.84                 | 17.50                 | 23.84                 | 13.16                 | 24.85                 | 34.18                 | 21.83                 | 6.66                  | 27.57                 | 2.22                  | 28.57                 | -2.09                 | 29.58                 | -6.27                 | 30.59 | -10.33 | 31.2  |       |    |  |  |  |  |  |  |

Tabla A.1. (pie de tabla al final; pág. 278)

Tabla A.1. (cont.)

| AFLORAM. |       | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | %Arag. | $T_3$ (-3.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰) | $T_3$ (-4.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰) | $T_3$ (-5.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰) | $T_3$ (-6.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰) | $T_3$ (-7.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-7.0)<br>(‰) | $T_3$ (-8.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-8.0)<br>(‰) |  |
|----------|-------|---------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--|
| 3        |       | AZ-16   | -11.32                            | 19.24                              | 98     | 48.69                | 22.06                  | 43.69                | 23.06                  | 38.84                | 24.07                  | 34.12                | 25.07                  | 48.69                | 22.06                  | 43.69                | 23.06                  |  |
|          |       | AZ-17   | -5.39                             | 25.36                              | 7      |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU6-1  | -5.84                             | 24.89                              | 46     |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU6-4  | -8.98                             | 21.65                              | 28     |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU6-7A | -5.61                             | 25.12                              | 11     |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU6-7B | -11.55                            | 19.01                              | 83     | 49.84                | 21.83                  | 44.81                | 22.84                  | 39.92                | 23.84                  | 35.17                | 24.85                  | 49.84                | 21.83                  | 44.81                | 22.84                  |  |
|          |       | AZU6-8  | -8.34                             | 22.32                              | 13     |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU5-1  | -9.71                             | 20.90                              | 11     |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU5-4  | -11.48                            | 19.07                              |        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | AZU5-6A | -9.60                             | 21.02                              | 92     | 49.51                | 21.90                  | 44.48                | 22.90                  | 39.60                | 23.91                  | 34.87                | 24.91                  | 49.51                | 21.90                  | 44.48                | 22.90                  |  |
|          |       | AZU5-6B | -9.83                             | 20.78                              | 96     | 41.22                | 23.57                  | 36.45                | 24.57                  | 31.81                | 25.58                  | 27.31                | 26.58                  | 41.22                | 23.57                  | 36.45                | 24.57                  |  |
|          |       | AZU5-6C | -10.71                            | 19.87                              | 91     | 45.59                | 22.68                  | 40.69                | 23.68                  | 35.92                | 24.69                  | 31.30                | 25.69                  | 45.59                | 22.68                  | 40.69                | 23.68                  |  |
|          |       | AZU5-7A | -7.99                             | 22.67                              | 81     | 32.53                | 25.42                  | 28.01                | 26.42                  | 23.62                | 27.43                  | 19.36                | 28.43                  | 32.53                | 25.42                  | 28.01                | 26.42                  |  |
| AZU5-7B  | -8.40 | 22.25   | 58                                |                                    |        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
| AZU5-8   | -8.30 | 22.36   | 84                                |                                    |        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |  |
|          |       | MAX.    |                                   |                                    |        | 49.84                | 25.42                  | 44.81                | 26.42                  | 39.92                | 27.43                  | 35.17                | 28.43                  | 59.76                | 28.04                  | 53.50                | 29.05                  |  |
|          |       | PROM    |                                   |                                    |        | 43.93                | 23.04                  | 39.07                | 24.04                  | 34.35                | 25.05                  | 29.77                | 26.05                  | 45.49                | 24.54                  | 40.13                | 25.54                  |  |
|          |       | MIN.    |                                   |                                    |        | 32.53                | 21.83                  | 28.01                | 22.84                  | 23.62                | 23.84                  | 19.36                | 24.85                  | 32.53                | 21.83                  | 28.01                | 22.84                  |  |

| AFLORAM. |       | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | %Arag. | $T_1$ (-3.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰) | $T_1$ (-4.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰) | $T_1$ (-5.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰) | $T_1$ (-6.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰) | $T_1$ (-7.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-7.0)<br>(‰) | $T_1$ (-8.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-8.0)<br>(‰) | $T_3$ (-3.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰) | $T_3$ (-4.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰) | $T_3$ (-5.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰) | $T_3$ (-6.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰) | $T_3$ (-7.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-7.0)<br>(‰) | $T_3$ (-8.0)<br>(°C) | $\Delta$ (-8.0)<br>(‰) |       |       |       |       |
|----------|-------|---------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 2        |       | AZU2-1A | -6.56                             | 24.15                              | 59     | 32.66                | 26.87                  | 27.63                | 22.84                  | 28.87                | 18.27                  | 29.88                | 40.71                  | 26.87                | 11.91                  | 32.47                | 7.30                   | 33.48                | 2.83                   | 34.48                | -1.50                  | 35.49                | -5.70                  | 36.50                |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZU2-4A | -7.22                             | 23.46                              | 75     | 36.16                | 26.20                  | 30.96                | 27.20                  | 26.01                | 28.20                  | 21.29                | 29.21                  | 44.54                | 26.20                  | 14.98                | 31.82                  | 10.27                | 32.83                  | 5.71                 | 33.83                  | 1.28                 | 34.84                  | -3.00                | 35.85                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZU2-4B | -10.41                            | 20.18                              | 95     | 54.77                | 22.99                  | 48.59                | 23.99                  | 42.75                | 24.99                  | 37.21                | 26.00                  | 64.30                | 22.99                  | 30.69                | 28.70                  | 25.46                | 29.70                  | 20.40                | 30.71                  | 15.50                | 31.71                  | 10.76                | 32.72                  | 44.06                | 22.99                  | 39.20                | 23.99                  | 34.49 | 24.99 | 28.91 | 26.00 |
|          |       | AZ-8    | -8.80                             | 21.84                              | 45     | 44.98                | 24.60                  | 39.33                | 25.61                  | 33.97                | 26.61                  | 28.86                | 27.62                  | 54.04                | 24.60                  | 22.55                | 30.27                  | 17.59                | 31.28                  | 12.79                | 32.28                  | 8.15                 | 33.29                  | 3.64                 | 34.30                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-9    | -5.31                             | 25.43                              | 56     | 26.42                | 28.12                  | 21.69                | 29.12                  | 17.18                | 30.13                  | 12.86                | 31.13                  | 33.78                | 28.12                  | 6.34                 | 33.69                  | 1.91                 | 34.69                  | -2.39                | 35.70                  | -6.56                | 36.71                  | -10.61               | 37.71                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-10   | -7.16                             | 23.53                              | 61     | 35.83                | 26.26                  | 30.65                | 27.26                  | 25.72                | 28.27                  | 21.01                | 29.27                  | 44.19                | 26.26                  | 14.69                | 31.88                  | 9.99                 | 32.89                  | 5.44                 | 33.89                  | 1.03                 | 34.90                  | -3.25                | 35.91                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-13   | -7.27                             | 23.42                              | 95     | 36.39                | 26.15                  | 31.18                | 27.16                  | 26.22                | 28.16                  | 21.49                | 29.17                  | 44.79                | 26.15                  | 15.18                | 31.78                  | 10.46                | 32.78                  | 5.89                 | 33.79                  | 1.47                 | 34.80                  | -2.83                | 35.80                  | 29.22                | 26.15                  | 24.80                | 27.16                  | 20.51 | 28.16 | 16.33 | 29.17 |
| 1        |       | AZ-15   | -8.71                             | 21.93                              | 73     | 44.43                | 24.70                  | 38.81                | 25.70                  | 33.47                | 26.71                  | 28.40                | 27.71                  | 53.46                | 24.70                  | 22.09                | 30.37                  | 17.15                | 31.37                  | 12.36                | 32.38                  | 7.73                 | 33.38                  | 3.24                 | 34.39                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | MAX.    |                                   |                                    |        | 54.77                | 28.12                  | 48.59                | 29.12                  | 42.75                | 30.13                  | 37.21                | 31.13                  | 64.30                | 28.12                  | 30.69                | 33.69                  | 25.46                | 34.69                  | 20.40                | 35.70                  | 15.50                | 36.71                  | 10.76                | 37.71                  | 44.06                | 26.15                  | 39.20                | 27.16                  | 34.49 | 28.16 | 29.91 | 29.17 |
|          |       | PROM    |                                   |                                    |        | 38.96                | 25.73                  | 33.61                | 26.74                  | 28.52                | 27.74                  | 23.67                | 28.75                  | 47.48                | 25.73                  | 17.30                | 31.37                  | 12.52                | 32.38                  | 7.88                 | 33.38                  | 3.39                 | 34.39                  | -0.97                | 35.40                  | 36.64                | 24.57                  | 32.00                | 25.57                  | 27.50 | 26.58 | 23.12 | 27.58 |
|          |       | MIN.    |                                   |                                    |        | 26.42                | 22.99                  | 21.69                | 23.99                  | 17.18                | 24.99                  | 12.86                | 26.00                  | 33.78                | 22.99                  | 6.34                 | 28.70                  | 1.91                 | 29.70                  | -2.39                | 30.71                  | -6.56                | 31.71                  | -10.61               | 32.72                  | 29.22                | 22.99                  | 24.80                | 23.99                  | 20.51 | 24.99 | 16.33 | 26.00 |
|          |       | AZU1-1A | -8.61                             | 22.04                              | 12     | 43.85                | 24.80                  | 38.26                | 25.81                  | 32.95                | 26.81                  | 27.90                | 27.82                  | 52.83                | 24.80                  | 21.59                | 30.46                  | 16.67                | 31.47                  | 11.90                | 32.47                  | 7.28                 | 33.48                  | 2.80                 | 34.49                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZU1-1B | -8.65                             | 21.99                              |        | 44.11                | 24.76                  | 38.50                | 25.76                  | 33.18                | 26.76                  | 28.12                | 27.77                  | 53.11                | 24.76                  | 21.81                | 30.42                  | 16.88                | 31.42                  | 12.10                | 32.43                  | 7.48                 | 33.44                  | 3.00                 | 34.44                  |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZU1-1A | -8.05                             | 20.99                              | 27.73  | 89                   | 16.18                  | 30.35                | 11.91                  | 31.36                | 7.82                   | 32.36                | 3.90                   | 33.37                | 22.15                  | 30.35                | -3.05                  | 35.86                | -7.49                  | 36.86                | -11.22                 | 37.87                |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-1B   | -2.71                             | 28.11                              |        | 14.56                | 30.73                  | 10.36                | 31.73                  | 6.33                 | 32.74                  | 2.47                 | 33.74                  | 20.27                | 30.73                  | -4.57                | 36.22                  | -8.67                | 37.23                  | -12.65               | 38.23                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-1C   | -2.84                             | 27.98                              | 90     | 15.11                | 30.60                  | 10.88                | 31.61                  | 6.84                 | 32.61                  | 2.96                 | 33.62                  | 20.91                | 30.60                  | -4.06                | 36.10                  | -8.17                | 37.10                  | -12.16               | 38.11                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-2    | -2.08                             | 28.77                              | 82     | 11.87                | 31.37                  | 7.79                 | 32.37                  | 3.87                 | 33.37                  | 0.11                 | 34.38                  | 17.16                | 31.37                  | -7.10                | 36.84                  | -11.12               | 37.84                  | -15.02               | 38.85                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-3    | -4.74                             | 26.02                              | 96     | 23.67                | 28.70                  | 19.07                | 29.70                  | 14.67                | 30.70                  | 10.46                | 31.71                  | 30.69                | 28.70                  | 3.85                 | 34.25                  | -0.51                | 35.25                  | -4.73                | 36.26                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-4A   | -4.82                             | 25.94                              | 57     | 24.05                | 28.62                  | 19.43                | 29.62                  | 15.01                | 30.62                  | 10.79                | 31.63                  | 31.11                | 28.62                  | 4.19                 | 34.17                  | -0.17                | 35.18                  | -4.41                | 36.18                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | AZ-4B   | -4.26                             | 26.52                              | 83     | 21.44                | 29.18                  | 16.94                | 30.18                  | 12.64                | 31.18                  | 8.51                 | 32.19                  | 28.16                | 29.18                  | 1.81                 | 34.72                  | -2.48                | 35.72                  | -6.64                | 36.73                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
| AZ-5     | -4.63 | 26.14   | 50                                | 23.15                              | 28.81  | 18.58                | 29.81                  | 14.20                | 30.81                  | 10.01                | 31.82                  | 30.10                | 28.81                  | 3.38                 | 34.36                  | -0.96                | 35.36                  | -5.17                | 36.37                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
| AZ-6A    | -5.32 | 25.43   | 53                                | 26.43                              | 28.12  | 21.70                | 29.12                  | 17.18                | 30.12                  | 12.86                | 31.13                  | 33.79                | 28.12                  | 6.35                 | 33.69                  | 1.91                 | 34.69                  | -2.39                | 35.70                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
| AZ-6B    | -7.93 | 22.73   | 43                                | 40.02                              | 25.48  | 34.62                | 26.49                  | 29.50                | 27.49                  | 24.61                | 28.50                  | 48.73                | 25.48                  | 18.32                | 31.13                  | 13.50                | 32.13                  | 8.83                 | 33.14                  |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |                      |                        |       |       |       |       |
|          |       | MAX.    |                                   |                                    |        | 44.11                | 31.37                  | 38.50                | 32.37                  | 33.18                | 33.37                  | 28.12                | 34.38                  | 53.11                | 31.37                  | 21.81                | 36.84                  | 16.88                | 37.84                  | 12.10                | 38.85                  | 7.48                 | 33.48                  | 3.00                 | 34.49                  | 18.27                | 31.37                  | 14.16                | 32.37                  | 10.17 | 33.37 | 6.28  | 34.38 |
|          |       | PROM    |                                   |                                    |        | 25.37                | 28.46                  | 20.67                | 29.46                  | 16.18                | 30.47                  | 11.89                | 31.47                  | 32.42                | 28.46                  | 5.21                 | 34.02                  | 0.81                 | 35.02                  | -3.46                | 36.03                  | 7.38                 | 33.46                  | 2.90                 | 34.47                  | 12.85                | 30.04                  | 8.90                 | 31.04                  | 5.04  | 32.05 | 1.29  | 33.05 |
|          |       | MIN.    |                                   |                                    |        | 11.87                | 24.76                  | 7.79                 | 25.76                  | 3.87                 | 26.76                  | 0.11                 | 27.77                  | 17.16                | 24.76                  | -7.10                | 30.42                  | -11.12               | 31.42                  | -15.02               | 32.43                  | 7.28                 | 33.44                  | 2.80                 | 34.44                  | 7.59                 | 28.70                  | 3.78                 | 29.70                  | 0.06  | 30.70 | -3.56 | 31.71 |



| AFLORAM.  | MUESTRA  | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | %Arag.  | $T_1$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_1$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_1$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_1$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_2$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_2$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_2$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_2$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_3$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_3$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_3$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_3$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_4$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_4$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_4$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_4$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) |  |
|-----------|----------|-----------------------------------|------------------------------------|---|---|---|---|---|--|
| MERENDERO | AZU-1    | -2.84                             | 27.98                              | 44  | 15.10 30.60 10.88 31.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 13.68 30.56 9.70 31.56 5.83 32.57 2.06 33.57  |   |  |
|           | AZU-2A   | -2.15                             | 28.69                              | 64  | 12.17 31.29 8.08 32.30 4.15 32.30 33.30 0.38 33.30 17.51 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                  | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 13.68 30.56 9.70 31.56 5.83 32.57 2.06 33.57  |   |  |
|           | AZU-2B   | -3.62                             | 27.18                              | 89  | 18.54 29.82 14.17 30.82 9.98 31.83 32.83 5.97 32.83 24.85 29.82 -0.86 35.34 -5.07 36.34 -9.16 37.35                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 13.68 30.56 9.70 31.56 5.83 32.57 2.06 33.57  | 32.83   |  |
|           | AZU-3    | -3.61                             | 27.18                              | 86  | 18.51 29.83 14.14 30.83 9.95 31.83 32.84 5.95 32.84 24.82 29.83 -0.89 35.35 -5.10 36.35 -9.18 37.36                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 13.65 29.83 9.68 30.83 5.80 31.83 2.03 32.84  | 32.84   |  |
|           | AZU-4    | -3.55                             | 27.25                              | 12  | 18.22 29.89 13.87 30.89 9.69 31.90 32.90 5.69 32.90 24.49 29.89 -1.15 35.41 -5.35 36.41 -9.43 37.42                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 |   |   |  |
|           | AZU-6A   | -3.49                             | 27.31                              | 12  | 17.95 29.95 13.61 30.95 9.45 31.96 32.96 5.66 32.96 24.18 29.95 -1.40 35.47 -5.60 36.47 -9.67 37.48                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 |   |   |  |
|           | AZU-6B   | -2.88                             | 27.94                              | 84  | 15.30 30.56 11.07 31.56 7.01 32.57 33.57 3.13 33.57 21.13 30.56 -3.88 36.05 -8.00 37.06 -11.99 38.06                | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 10.74 30.56 6.84 31.56 3.05 32.57 -0.65 33.57   |   |  |
|           | AZU-8    | -4.15                             | 26.63                              | 4   | 20.94 29.29 16.46 30.29 12.18 31.29 32.29 8.07 32.29 27.60 29.29 1.35 34.82 -2.92 35.83 -7.07 36.83                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 |   |   |  |
|           | MAX.     |                                   |                                    |   | 20.94 31.29 16.46 32.30 12.18 33.30 8.07 34.31 27.60 31.29 1.35 36.77 -2.92 37.77 -7.07 38.78                       | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 13.68 30.56 9.70 31.56 5.83 32.57 2.06 33.57  |   |  |
|           | PROM     |                                   |                                    |   | 17.09 30.15 12.78 31.16 8.66 32.16 4.70 33.17 23.19 30.15 -2.21 35.66 -6.38 36.67 -10.43 37.67                      | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 12.69 30.07 8.74 31.07 4.89 32.08 1.15 33.08  |   |  |
| MIN.      |          |                                   |                                    | 12.17 29.29 8.08 30.29 4.15 31.29 32.30 0.38 32.30 17.51 29.29 -6.81 34.82 -10.84 35.83 -14.76 36.83      | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 10.74 29.82 6.84 30.82 3.05 31.83 -0.65 32.83   |   |   |  |
| PRESILLA  | PRE-1    | -4.02                             | 26.77                              | 100   | 20.33 29.42 15.88 30.42 11.62 31.43 32.43 7.54 32.43 26.90 29.42 0.79 34.95 -3.47 35.96 -7.60 36.96                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 15.29 29.42 11.27 30.42 7.35 31.43 3.54 32.43   |   |  |
|           | PRE-2A   | -4.83                             | 25.93                              | 90  | 24.12 28.60 19.50 29.60 15.08 30.61 31.61 10.85 31.61 31.20 28.60 4.26 34.16 -0.11 35.16 -4.34 36.17                | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 18.67 28.60 14.55 29.60 10.54 30.61 6.64 31.61  |   |  |
|           | PRE-2B   | -5.21                             | 25.54                              | 40  | 25.92 28.22 21.22 29.23 16.72 30.23 31.24 12.42 31.24 33.22 28.22 5.89 33.79 1.47 34.79 -2.81 35.80                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 |   |   |  |
|           | PRE-3A   | -6.10                             | 24.62                              | 90  | 30.32 27.33 25.41 28.33 20.72 29.33 30.34 16.24 30.34 38.12 27.33 9.83 32.92 5.29 33.92 0.88 34.93                  | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 24.07 27.33 19.80 28.33 15.64 29.33 11.60 30.34   |   |  |
|           | PRE-3B   | -6.26                             | 24.46                              | 75  | 31.12 27.17 26.16 28.17 21.44 29.18 30.18 16.93 30.18 39.01 27.17 10.54 32.77 5.97 33.77 1.55 34.78                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 24.75 27.17 20.46 28.17 16.29 29.18 12.23 30.18   |   |  |
|           | PRE-4A   | -5.97                             | 24.75                              | 95  | 29.66 27.46 24.78 28.46 20.12 29.47 30.47 15.67 30.47 37.39 27.46 9.25 33.05 4.72 34.05 0.34 35.06                  | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 23.50 27.46 19.25 28.46 15.11 29.47 11.08 30.47   |   |  |
|           | PRE-4B   | -5.98                             | 24.75                              | 90  | 29.70 27.45 24.82 28.45 20.16 29.46 30.46 15.70 30.46 37.44 27.45 9.28 33.04 4.76 34.05 0.37 35.05                  | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 23.53 27.45 19.28 28.45 15.14 29.46 11.11 30.46   |   |  |
|           | PRE-5    | -5.75                             | 24.98                              | 90  | 28.58 27.68 23.75 28.68 19.14 29.68 30.69 14.73 30.69 36.19 27.68 8.28 33.26 3.79 34.26 -0.57 35.27                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 22.57 27.68 18.34 28.68 14.23 29.68 10.22 30.69   |   |  |
|           | PRE-6    | -5.21                             | 25.54                              | 75  | 25.93 28.22 21.22 29.22 16.73 30.23 31.23 12.43 31.23 33.23 28.22 5.90 33.79 1.48 34.79 -2.81 35.80                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 20.26 28.22 16.09 29.22 12.04 30.23 8.10 31.23  |   |  |
|           | PRE-7    | -5.41                             | 25.33                              | 95  | 26.91 28.02 22.16 29.02 17.62 30.02 31.03 13.28 31.03 34.33 28.02 6.78 33.59 2.34 34.60 -1.98 35.60                 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 21.11 28.02 16.93 29.02 12.85 30.02 8.89 31.03  |   |  |
| PRE-9     | -5.25    | 25.49                             | 100                                | 26.13 28.18 21.42 29.18 16.91 30.19 31.19 12.60 31.19 33.45 28.18 6.08 33.75 1.65 34.75 -2.64 35.76       | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 20.43 28.18 16.27 29.18 12.21 30.19 8.26 31.19  |   |   |  |
| PRE-10A   | -6.50    | 24.20                             | 85                                 | 32.38 29.42 27.36 27.92 22.59 28.93 18.02 29.93 18.02 32.43 40.40 29.42 11.66 34.95 7.06 35.96 2.60 36.96 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 25.83 29.42 21.51 30.42 17.31 31.43 13.22 32.43   |   |   |  |
| MAX.      |          |                                   |                                    | 32.38 29.42 27.36 30.42 22.59 31.43 18.02 32.43 40.40 29.42 11.66 34.95 7.06 35.96 2.60 36.96             | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 25.83 29.42 21.51 30.42 17.31 31.43 13.22 32.43   |   |   |  |
| PROM      |          |                                   |                                    | 27.59 27.89 22.81 28.89 18.24 29.90 13.87 30.90 13.87 30.90 35.07 27.89 7.38 33.47 2.91 34.47 -1.42 35.48 | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 21.82 27.86 17.61 28.86 13.52 29.87 9.54 30.87  |   |   |  |
| MIN.      |          |                                   |                                    | 20.33 26.92 15.88 27.92 11.62 28.93 7.54 29.93 7.54 29.93 26.90 26.92 0.79 32.53 -3.47 33.53 -7.60 34.54  | 17.51 30.60 10.88 32.61 6.83 32.61 33.62 2.95 33.62 20.90 30.60 4.06 36.10 -8.18 37.10 -12.17 38.11                 | 15.29 26.92 11.27 27.92 7.35 28.93 3.54 29.93   |   |   |  |
| AFLORAM.  | MUESTRA  | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | %Arag.  | $T_1$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_1$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_1$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_1$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_2$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_2$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_2$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_2$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_3$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_3$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_3$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_3$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) | $T_4$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) $T_4$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) $T_4$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) $T_4$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) |  |
|           | DISTALES | MUR-1                             | -4.53                              | 26.24   | 0   | 22.71 28.90 18.15 29.91 13.79 30.91 9.61 31.92 29.60 28.90 2.97 34.45 -1.36 35.45 -5.56 36.46                       | 22.71 28.90 18.15 29.91 13.79 30.91 9.61 31.92 29.60 28.90 2.97 34.45 -1.36 35.45 -5.56 36.46                       | 34.45 -1.36 35.45 -5.56 36.46   |  |
|           |          | MUR-2                             | -5.23                              | 25.52   | 0   | 26.00 28.21 21.29 29.21 16.79 30.21 12.49 31.22 33.31 28.21 5.96 33.77 1.54 34.78 -2.75 35.78                       | 26.00 28.21 21.29 29.21 16.79 30.21 12.49 31.22 33.31 28.21 5.96 33.77 1.54 34.78 -2.75 35.78                       | 34.78 -2.75 35.78   |  |
|           |          | BUG-1                             | -4.44                              | 26.34   | 0   | 22.25 29.00 17.71 30.00 13.37 31.01 9.22 32.01 29.08 29.00 2.55 34.55 -1.76 35.55 -5.95 36.56                       | 22.25 29.00 17.71 30.00 13.37 31.01 9.22 32.01 29.08 29.00 2.55 34.55 -1.76 35.55 -5.95 36.56                       | 34.55 -1.76 35.55 -5.95 36.56   |  |
|           |          | HOR-1                             | -4.83                              | 25.93   | 0   | 24.12 28.60 19.49 29.60 15.08 30.61 10.85 31.61 31.19 28.60 4.26 34.16 -0.11 35.16 -4.35 36.17                      | 24.12 28.60 19.49 29.60 15.08 30.61 10.85 31.61 31.19 28.60 4.26 34.16 -0.11 35.16 -4.35 36.17                      | 34.16 -0.11 35.16 -4.35 36.17   |  |
|           |          | HOR-2                             | -5.04                              | 25.71   | 0   | 25.10 28.39 20.43 29.40 15.97 30.40 11.71 31.41 32.30 28.39 5.15 33.96 0.75 34.96 -3.51 35.97                       | 25.10 28.39 20.43 29.40 15.97 30.40 11.71 31.41 32.30 28.39 5.15 33.96 0.75 34.96 -3.51 35.97                       | 34.96 -3.51 35.97   |  |
|           |          | HOR-6                             | -5.10                              | 25.65   | 0   | 25.41 28.33 20.72 29.33 16.25 30.34 11.97 31.34 32.64 28.33 5.42 33.89 1.02 34.90 -3.25 35.90                       | 25.41 28.33 20.72 29.33 16.25 30.34 11.97 31.34 32.64 28.33 5.42 33.89 1.02 34.90 -3.25 35.90                       | 35.90 -3.25 35.90   |  |
|           |          | HOR-10                            | -5.00                              | 25.75   | 0   | 24.93 28.43 20.27 29.43 15.82 30.44 11.56 31.44 32.11 28.43 4.99 33.99 0.60 35.00 -3.66 36.00                       | 24.93 28.43 20.27 29.43 15.82 30.44 11.56 31.44 32.11 28.43 4.99 33.99 0.60 35.00 -3.66 36.00                       | 35.00 -3.66 36.00   |  |
|           |          | HOR-11                            | -5.03                              | 25.72   | 0   | 25.06 28.40 20.39 29.41 15.93 30.41 11.67 31.42 32.25 28.40 5.11 33.96 0.72 34.97 -3.55 35.97                       | 25.06 28.40 20.39 29.41 15.93 30.41 11.67 31.42 32.25 28.40 5.11  |   |  |



| AFLORAM. | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-SMOW) | %Arag. | $^{18}\text{O}_3$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-7.0) $\Delta$ (-7.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-8.0) $\Delta$ (-8.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-8.0) $\Delta$ (-8.0) (‰) |       |       |       |       |       |  |
|----------|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--------|---|---|---|---|---|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| AFL. 3   | AZ-16   | -11.32                             | 19.24                               | 98     | -9.04   | 28.14   | -7.87   | 26.96   | -6.74   | 25.82   | -5.65  | 24.72 | -4.59 | 35.82 | -3.56 | 34.79 |  |
|          | AZ-17   | -5.39                              | 25.36                               | 7      |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU6-1  | -5.84                              | 24.89                               | 46     |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU6-4  | -8.98                              | 21.65                               | 28     |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU6-7A | -5.61                              | 25.12                               | 11     |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU6-7B | -11.55                             | 19.01                               | 83     | -9.27   | 28.15   | -8.10   | 26.97   | -6.97   | 25.82   | -5.88  | 24.72 | -4.82 | 36.06 | -3.79 | 35.03 |  |
|          | AZU6-8  | -8.34                              | 22.32                               | 13     |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU5-1  | -9.71                              | 20.90                               | 11     |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU5-4  | -11.48                             | 19.07                               |        |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
|          | AZU5-6A | -9.60                              | 21.02                               | 92     | -7.26   | 28.09   | -6.09   | 26.91   | -4.96   | 25.77   | -3.87  | 24.67 | -2.81 | 33.98 | -1.78 | 32.95 |  |
| AZU5-6B  | -9.83   | 20.78                              | 96                                  | -7.50  | 28.10   | -6.33   | 26.92   | -5.20   | 25.78   | -4.11   | 24.68  | -3.04 | 34.22 | -2.02 | 33.19 |       |  |
| AZU5-6C  | -10.71  | 19.87                              | 91                                  | -8.41  | 28.12   | -7.24   | 26.94   | -6.11   | 25.80   | -5.02   | 24.70  | -3.96 | 35.17 | -2.93 | 34.14 |       |  |
| AZU5-7A  | -7.99   | 22.67                              | 81                                  | -5.61  | 28.04   | -4.44   | 26.87   | -3.31   | 25.73   | -2.21   | 24.63  | -1.15 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |       |  |
| AZU5-7B  | -8.40   | 22.25                              | 58                                  |        |   |   |   |   |   |   |  |       |       |       |       |       |  |
| AZU5-8   | -8.30   | 22.36                              | 84                                  | -5.92  | 28.05   | -4.75   | 26.88   | -3.62   | 25.74   | -2.53   | 24.64  | -1.47 | 32.59 | -0.44 | 31.57 |       |  |
| MAX.     |         |                                    |                                     |        | -5.61   | 28.15   | -4.44   | 26.97   | -3.31   | 25.82   | -2.21  | 24.72 | -1.15 | 36.06 | -0.13 | 35.03 |  |
|          | PROM    |                                    |                                     |        | -7.78   | 28.10   | -6.61   | 26.93   | -5.48   | 25.79   | -4.38  | 24.69 | -3.32 | 34.51 | -2.30 | 33.48 |  |
|          | MIN.    |                                    |                                     |        | -9.27   | 28.04   | -8.10   | 26.87   | -6.97   | 25.73   | -5.88  | 24.63 | -4.82 | 32.27 | -3.79 | 31.24 |  |
| AFLORAM. | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-SMOW) | %Arag. | $^{18}\text{O}_1$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-7.0) $\Delta$ (-7.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-8.0) $\Delta$ (-8.0) (‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-8.0) $\Delta$ (-8.0) (‰) |       |       |       |       |       |  |
| AFL.2    | AZU2-1A | -6.56                              | 24.15                               | 59     | -5.34   | 29.22   | -4.27   | 28.14   | -3.24   | 27.11   | -2.27  | 26.13 | -1.29 | 33.52 | -0.36 | 32.53 |  |
|          | AZU2-4A | -7.22                              | 23.46                               | 75     | -6.03   | 29.24   | -4.95   | 28.16   | -3.93   | 27.13   | -2.95  | 26.15 | -1.97 | 33.98 | -1.78 | 32.95 |  |
|          | AZU2-4B | -10.41                             | 20.18                               | 95     | -9.31   | 29.34   | -8.23   | 28.25   | -7.21   | 27.22   | -6.23  | 26.23 | -5.25 | 34.22 | -2.02 | 33.19 |  |
|          | AZ-8    | -8.80                              | 21.84                               | 45     | -7.66   | 29.29   | -6.58   | 28.20   | -5.55   | 27.17   | -4.58  | 26.19 | -3.59 | 35.17 | -2.93 | 34.14 |  |
|          | AZ-9    | -5.31                              | 25.43                               | 56     | -4.06   | 29.18   | -2.98   | 28.10   | -1.96   | 27.07   | -0.98  | 26.10 | -0.96 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-10   | -7.16                              | 23.53                               | 61     | -5.97   | 29.24   | -4.89   | 28.15   | -3.87   | 27.13   | -2.89  | 26.15 | -1.81 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-13   | -7.27                              | 23.42                               | 95     | -6.07   | 29.24   | -5.00   | 28.16   | -3.97   | 27.13   | -3.00  | 26.15 | -2.02 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-15   | -8.71                              | 21.93                               | 73     | -7.56   | 29.28   | -6.48   | 28.20   | -5.46   | 27.17   | -4.48  | 26.19 | -3.50 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | MAX.    |                                    |                                     |        | -4.06   | 29.34   | -2.98   | 28.25   | -1.96   | 27.22   | -0.98  | 26.23 | -0.96 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | PROM    |                                    |                                     |        | -6.50   | 29.25   | -5.42   | 28.17   | -4.40   | 27.14   | -3.42  | 26.16 | -2.46 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
| MIN.     |         |                                    |                                     | -9.31  | 29.18   | -8.23   | 28.10   | -7.21   | 27.07   | -6.23   | 26.10  | -5.25 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |       |  |
| AFL. 1   | AZU1-1A | -8.61                              | 22.04                               | 12     | -7.46   | 29.28   | -6.38   | 28.20   | -5.35   | 27.17   | -4.38  | 26.19 | -3.40 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZU1-1B | -8.65                              | 21.99                               |        | -7.50   | 29.28   | -6.42   | 28.20   | -5.40   | 27.17   | -4.43  | 26.19 | -3.45 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-1A   | -3.09                              | 27.73                               | 89     | -1.77   | 29.12   | -0.69   | 28.04   | 0.34  | 27.01   | 1.31   | 26.04 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-1B   | -2.71                              | 28.11                               |        | -1.38   | 29.11   | -0.30   | 28.03   | 0.72  | 27.00   | 1.70   | 26.03 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-1C   | -2.84                              | 27.98                               | 90     | -1.51   | 29.11   | -0.43   | 28.03   | 0.59  | 27.01   | 1.57   | 26.03 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-2    | -2.08                              | 28.77                               | 82     | -0.72   | 29.09   | 0.35  | 28.01   | 1.38  | 26.99   | 2.35   | 26.01 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-3    | -4.74                              | 26.02                               | 96     | -3.47   | 29.17   | -2.39   | 28.08   | -1.37   | 27.06   | -0.39  | 26.08 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-4A   | -4.82                              | 25.94                               | 57     | -3.55   | 29.17   | -2.47   | 28.09   | -1.45   | 27.06   | -0.47  | 26.08 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-4B   | -4.26                              | 26.52                               | 83     | -2.98   | 29.15   | -1.90   | 28.07   | -0.87   | 27.05   | 0.10   | 26.07 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | AZ-5    | -4.63                              | 26.14                               | 50     | -3.36   | 29.16   | -2.28   | 28.08   | -1.25   | 27.06   | -0.28  | 26.08 | -0.30 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
| AZ-6A    | -5.32   | 25.43                              | 53                                  | -4.06  | 29.18   | -2.98   | 28.10   | -1.96   | 27.07   | -0.98   | 26.10  | -0.96 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |       |  |
| AZ-6B    | -7.93   | 22.73                              | 43                                  | -6.76  | 29.26   | -5.68   | 28.18   | -4.66   | 27.15   | -3.68   | 26.17  | -2.70 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |       |  |
| MAX.     |         |                                    |                                     |        | -0.72   | 29.28   | 0.35  | 28.20   | 1.38  | 27.17   | 2.35   | 26.19 | -0.20 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | PROM    |                                    |                                     |        | -3.71   | 29.17   | -2.63   | 28.09   | -1.61   | 27.06   | -0.63  | 26.09 | -0.50 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |
|          | MIN.    |                                    |                                     |        | -7.50   | 29.09   | -6.42   | 28.01   | -5.40   | 26.99   | -4.43  | 26.01 | -3.40 | 32.27 | -0.13 | 31.24 |  |

Tabla A.2. (cont.)

| AFLORAM.             | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-SMOW) | %Arag. | $^{18}\text{O}_3$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-7.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-7.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_3$ (-8.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-8.0)<br>(‰ V-SMOW) |
|----------------------|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|
| AFL. 3               | AZ-16   | -11.32                             | 19.24                               | 98     | -9.04                                  | 28.14                         | -7.87                                  | 26.96                         | -6.74                                  | 25.82                         | -5.65                                  | 24.72                         | -4.59                                  | 35.82                         | -3.56                                  | 34.79                         |
|                      | AZ-17   | -5.39                              | 25.36                               | 7      |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU6-1  | -5.84                              | 24.89                               | 46     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU6-4  | -8.98                              | 21.65                               | 28     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU6-7A | -5.61                              | 25.12                               | 11     | -9.27                                  | 28.15                         | -8.10                                  | 26.97                         | -6.97                                  | 25.82                         | -5.88                                  | 24.72                         | -4.82                                  | 36.06                         | -3.79                                  | 35.03                         |
|                      | AZU6-7B | -11.55                             | 19.01                               | 83     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU6-8  | -8.34                              | 22.32                               | 13     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU5-1  | -9.71                              | 20.90                               | 11     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU5-4  | -11.48                             | 19.07                               |        | -9.21                                  | 28.14                         | -8.04                                  | 26.96                         | -6.91                                  | 25.82                         | -5.81                                  | 24.72                         | -4.75                                  | 35.99                         | -3.72                                  | 34.96                         |
|                      | AZU5-6A | -9.60                              | 21.02                               | 92     | -7.26                                  | 28.09                         | -6.09                                  | 26.91                         | -4.96                                  | 25.77                         | -3.87                                  | 24.67                         | -2.81                                  | 33.98                         | -1.78                                  | 32.95                         |
| MAX.<br>PROM<br>MIN. | AZU5-6B | -9.83                              | 20.78                               | 96     | -7.50                                  | 28.10                         | -6.33                                  | 26.92                         | -5.20                                  | 25.78                         | -4.11                                  | 24.68                         | -3.04                                  | 34.22                         | -2.02                                  | 33.19                         |
|                      | AZU5-6C | -10.71                             | 19.87                               | 91     | -8.41                                  | 28.12                         | -7.24                                  | 26.94                         | -6.11                                  | 25.80                         | -5.02                                  | 24.70                         | -3.96                                  | 35.17                         | -2.93                                  | 34.14                         |
|                      | AZU5-7A | -7.99                              | 22.67                               | 81     | -5.61                                  | 28.04                         | -4.44                                  | 26.87                         | -3.31                                  | 25.73                         | -2.21                                  | 24.63                         | -1.15                                  | 32.27                         | -0.13                                  | 31.24                         |
|                      | AZU5-7B | -8.40                              | 22.25                               | 58     |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |  |                               |
|                      | AZU5-8  | -8.30                              | 22.36                               | 84     | -5.92                                  | 28.05                         | -4.75                                  | 26.88                         | -3.62                                  | 25.74                         | -2.53                                  | 24.64                         | -1.47                                  | 32.59                         | -0.44                                  | 31.57                         |
|                      | PROM    |                                    |                                     |        | -5.61                                  | 28.15                         | -4.44                                  | 26.97                         | -3.31                                  | 25.82                         | -2.21                                  | 24.72                         | -1.15                                  | 36.06                         | -0.13                                  | 35.03                         |
|                      |         |                                    |                                     |        | -7.78                                  | 28.10                         | -6.61                                  | 26.93                         | -5.48                                  | 25.79                         | -4.38                                  | 24.69                         | -3.32                                  | 34.51                         | -2.30                                  | 33.48                         |
|                      | MIN.    |                                    |                                     |        | -9.27                                  | 28.04                         | -8.10                                  | 26.87                         | -6.97                                  | 25.73                         | -5.88                                  | 24.63                         | -4.82                                  | 32.27                         | -3.79                                  | 31.24                         |

| AFLORAM.             | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-PDB) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰ V-SMOW) | %Arag. | $^{18}\text{O}_1$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-3.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-4.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-5.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-6.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-7.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-7.0)<br>(‰ V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-8.0)<br>(‰ V-SMOW) | $\Delta$ (-8.0)<br>(‰ V-SMOW) |
|----------------------|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|--|-------------------------------|
| AFL. 2               | AZU2-1A | -6.56                              | 24.15                               | 59     | -5.34                                  | 29.22                         | -4.27                                  | 28.14                         | -3.24                                  | 27.11                         | -2.27                                  | 26.13                         | -6.64                                  | 30.52                         | -5.64                                  | 29.52                         | -4.68                                  | 28.55                         | -3.75                                  | 27.61                         | -2.84                                  | 26.71                         | -1.97                                  | 25.83                         |
|                      | AZU2-4A | -7.22                              | 23.46                               | 75     | -6.03                                  | 29.24                         | -4.95                                  | 28.16                         | -3.93                                  | 27.13                         | -2.95                                  | 26.15                         | -7.32                                  | 30.54                         | -6.33                                  | 29.54                         | -5.36                                  | 28.57                         | -4.43                                  | 27.63                         | -3.53                                  | 26.73                         | -2.65                                  | 25.85                         |
|                      | AZU2-4B | -10.41                             | 20.18                               | 95     | -9.31                                  | 29.34                         | -8.23                                  | 28.25                         | -7.21                                  | 27.22                         | -6.23                                  | 26.23                         | -10.60                                 | 30.64                         | -9.61                                  | 29.63                         | -8.64                                  | 28.66                         | -7.71                                  | 27.72                         | -6.81                                  | 26.81                         | -5.93                                  | 25.93                         |
|                      | AZ-8    | -8.80                              | 21.84                               | 45     | -7.66                                  | 29.29                         | -6.58                                  | 28.20                         | -5.55                                  | 27.17                         | -4.58                                  | 26.19                         | -8.95                                  | 30.59                         | -7.95                                  | 29.59                         | -6.99                                  | 28.62                         | -6.06                                  | 27.68                         | -5.16                                  | 26.77                         | -4.28                                  | 25.89                         |
|                      | AZ-9    | -5.31                              | 25.43                               | 56     | -4.06                                  | 29.18                         | -2.98                                  | 28.10                         | -1.96                                  | 27.07                         | -0.98                                  | 26.10                         | -5.35                                  | 30.48                         | -4.36                                  | 29.48                         | -3.39                                  | 28.51                         | -2.46                                  | 27.58                         | -1.56                                  | 26.67                         | -0.69                                  | 25.80                         |
|                      | AZ-10   | -7.16                              | 23.53                               | 61     | -5.97                                  | 29.24                         | -4.89                                  | 28.15                         | -3.87                                  | 27.13                         | -2.89                                  | 26.15                         | -7.26                                  | 30.54                         | -6.26                                  | 29.54                         | -5.30                                  | 28.57                         | -4.37                                  | 27.63                         | -3.47                                  | 26.72                         | -2.59                                  | 25.85                         |
|                      | AZ-13   | -7.27                              | 23.42                               | 95     | -6.07                                  | 29.24                         | -5.00                                  | 28.16                         | -3.97                                  | 27.13                         | -3.00                                  | 26.15                         | -7.37                                  | 30.54                         | -6.37                                  | 29.54                         | -5.41                                  | 28.57                         | -4.48                                  | 27.63                         | -3.57                                  | 26.73                         | -2.70                                  | 25.85                         |
|                      | AZ-15   | -8.71                              | 21.93                               | 73     | -7.56                                  | 29.28                         | -6.48                                  | 28.20                         | -5.46                                  | 27.17                         | -4.48                                  | 26.19                         | -8.85                                  | 30.59                         | -7.86                                  | 29.58                         | -6.89                                  | 28.61                         | -5.96                                  | 27.67                         | -5.06                                  | 26.77                         | -4.18                                  | 25.89                         |
|                      | MAX.    |                                    |                                     |        | -4.06                                  | 29.34                         | -2.98                                  | 28.25                         | -1.96                                  | 27.22                         | -0.98                                  | 26.23                         | -5.35                                  | 30.64                         | -4.36                                  | 29.63                         | -3.39                                  | 28.66                         | -2.46                                  | 27.72                         | -1.56                                  | 26.81                         | -0.69                                  | 25.93                         |
|                      | PROM    |                                    |                                     |        | -6.50                                  | 29.25                         | -5.42                                  | 28.17                         | -4.40                                  | 27.14                         | -3.42                                  | 26.16                         | -7.79                                  | 30.56                         | -6.80                                  | 29.55                         | -5.83                                  | 28.58                         | -4.90                                  | 27.65                         | -4.00                                  | 26.74                         | -3.13                                  | 25.86                         |
| MIN.                 |         |                                    |                                     | -9.31  | 29.18                                  | -8.23                         | 28.10                                  | -7.21                         | 27.07                                  | -6.23                         | 26.10                                  | -10.60                        | 30.48                                  | -9.61                         | 29.48                                  | -8.64                         | 28.51                                  | -7.71                         | 27.58                                  | -6.81                         | 26.67                                  | -5.93                         | 25.80                                  |                               |
| AFL. 1               | AZU1-1A | -8.61                              | 22.04                               | 12     | -7.46                                  | 29.28                         | -6.38                                  | 28.20                         | -5.35                                  | 27.17                         | -4.38                                  | 26.19                         | -8.75                                  | 30.58                         | -7.75                                  | 29.58                         | -6.79                                  | 28.61                         | -5.86                                  | 27.67                         | -4.95                                  | 26.76                         | -4.08                                  | 25.89                         |
|                      | AZU1-1B | -8.65                              | 21.99                               |        | -7.50                                  | 29.28                         | -6.42                                  | 28.20                         | -5.40                                  | 27.17                         | -4.43                                  | 26.19                         | -8.80                                  | 30.59                         | -7.80                                  | 29.58                         | -6.84                                  | 28.61                         | -5.90                                  | 27.67                         | -5.00                                  | 26.77                         | -4.13                                  | 25.89                         |
|                      | AZ-1A   | -3.09                              | 27.73                               | 89     | -1.77                                  | 29.12                         | -0.69                                  | 28.04                         | 0.34                                   | 27.01                         | 1.31                                   | 26.04                         | -3.06                                  | 30.41                         | -2.06                                  | 29.41                         | -1.10                                  | 28.45                         | -0.17                                  | 27.52                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-1B   | -2.71                              | 28.11                               |        | -1.38                                  | 29.11                         | -0.30                                  | 28.03                         | 0.72                                   | 27.00                         | 1.70                                   | 26.03                         | -2.67                                  | 30.40                         | -1.68                                  | 29.40                         | -0.71                                  | 28.44                         | 0.22                                   | 27.51                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-1C   | -2.84                              | 27.98                               | 90     | -1.51                                  | 29.11                         | -0.43                                  | 28.03                         | 0.59                                   | 27.01                         | 1.57                                   | 26.03                         | -2.80                                  | 30.41                         | -1.81                                  | 29.41                         | -0.84                                  | 28.44                         | 0.09                                   | 27.51                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-2    | -2.08                              | 28.77                               | 82     | -0.72                                  | 29.09                         | 0.35                                   | 28.01                         | 1.38                                   | 26.99                         | 2.35                                   | 26.01                         | -2.02                                  | 30.38                         | -1.02                                  | 29.38                         | -0.06                                  | 28.42                         | 0.87                                   | 27.49                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-3    | -4.74                              | 26.02                               | 96     | -3.47                                  | 29.17                         | -2.39                                  | 28.08                         | -1.37                                  | 27.06                         | -0.39                                  | 26.08                         | -4.76                                  | 30.46                         | -3.77                                  | 29.46                         | -2.80                                  | 28.50                         | -1.87                                  | 27.56                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-4A   | -4.82                              | 25.94                               | 57     | -3.55                                  | 29.17                         | -2.47                                  | 28.09                         | -1.45                                  | 27.06                         | -0.47                                  | 26.08                         | -4.84                                  | 30.47                         | -3.85                                  | 29.47                         | -2.88                                  | 28.50                         | -1.95                                  | 27.56                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-4B   | -4.26                              | 26.52                               | 83     | -2.98                                  | 29.15                         | -1.90                                  | 28.07                         | -0.87                                  | 27.05                         | 0.10                                   | 26.07                         | -4.27                                  | 30.45                         | -3.27                                  | 29.45                         | -2.31                                  | 28.48                         | -1.38                                  | 27.55                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-5    | -4.63                              | 26.14                               | 50     | -3.36                                  | 29.16                         | -2.28                                  | 28.08                         | -1.25                                  | 27.06                         | -0.28                                  | 26.08                         | -4.65                                  | 30.46                         | -3.65                                  | 29.46                         | -2.69                                  | 28.49                         | -1.76                                  | 27.56                         |  |                               |  |                               |
| MAX.<br>PROM<br>MIN. | AZ-6A   | -5.32                              | 25.43                               | 53     | -4.06                                  | 29.18                         | -2.98                                  | 28.10                         | -1.96                                  | 27.07                         | -0.98                                  | 26.10                         | -5.36                                  | 30.48                         | -4.36                                  | 29.48                         | -3.40                                  | 28.51                         | -2.46                                  | 27.58                         |  |                               |  |                               |
|                      | AZ-6B   | -7.93                              | 22.73                               | 43     | -6.76                                  | 29.26                         | -5.68                                  | 28.18                         | -4.66                                  | 27.15                         | -3.68                                  | 26.17                         | -8.05                                  | 30.56                         | -7.06                                  | 29.56                         | -6.09                                  | 28.59                         | -5.16                                  | 27.65                         |  |                               |  |                               |
|                      | MAX.    |                                    |                                     |        | -0.72                                  | 29.28                         | 0.35                                   | 28.20                         | 1.38                                   | 27.17                         | 2.35                                   | 26.19                         | -2.02                                  | 30.59                         | -1.02                                  | 29.58                         | -0.06                                  | 28.61                         | 0.87                                   | 27.67                         |  |                               |  |                               |
|                      | PROM    |                                    |                                     |        | -3.71                                  | 29.17                         | -2.63                                  | 28.09                         | -1.61                                  | 27.06                         | -0.63                                  | 26.09                         | -5.00                                  | 30.47                         | -4.01                                  | 29.47                         | -3.04                                  | 28.50                         | -2.11                                  | 27.57                         |  |                               |  |                               |
|                      | MIN.    |                                    |                                     |        | -7.50                                  | 29.09                         | -6.42                                  | 28.01                         | -5.40                                  | 26.99                         | -4.43                                  | 26.01                         | -8.80                                  | 30.38                         | -7.80                                  | 29.38                         | -6.84                                  | 28.42                         | -5.90                                  | 27.49                         |  |                               |  |                               |

Tabla A.2. (cont.)

| AFLORAM. | MUESTRA | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-PDB)(‰V-SMOW) | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_1$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-3.0) $\Delta$ (-3.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-4.0) $\Delta$ (-4.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-5.0) $\Delta$ (-5.0) (‰V-SMOW) | $^{18}\text{O}_2$ (-6.0) $\Delta$ (-6.0) (‰V-SMOW) |
|----------|---------|--|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| DISTALES | MUR-1   | -4.53                                      | 26.24                              | -3.26  | -2.18  | -1.15  | -0.18  | -4.55  | -3.55  | -2.59  | -1.66  |
|          | MUR-2   | -5.23                                      | 25.52                              | -3.97  | -2.89  | -1.87  | -0.89  | -5.26  | -4.27  | -3.30  | -2.37  |
|          | BUG-1   | -4.44                                      | 26.34                              | -3.16  | -2.08  | -1.05  | -0.08  | -4.45  | -3.45  | -2.49  | -1.56  |
|          | HOR-1   | -4.83                                      | 25.93                              | -3.57  | -2.49  | -1.46  | -0.49  | -4.86  | -3.86  | -2.90  | -1.97  |
|          | HOR-2   | -5.04                                      | 25.71                              | -3.78  | -2.70  | -1.68  | -0.70  | -5.07  | -4.08  | -3.11  | -2.18  |
|          | HOR-6   | -5.10                                      | 25.65                              | -3.84  | -2.77  | -1.74  | -0.77  | -5.14  | -4.14  | -3.18  | -2.24  |
|          | HOR-10  | -5.00                                      | 25.75                              | -3.74  | -2.66  | -1.64  | -0.66  | -5.03  | -4.04  | -3.08  | -2.14  |
|          | HOR-11  | -5.03                                      | 25.72                              | -3.77  | -2.69  | -1.67  | -0.69  | -5.06  | -4.07  | -3.10  | -2.17  |
|          | HOR-12  | -5.14                                      | 25.61                              | -3.88  | -2.80  | -1.78  | -0.80  | -5.17  | -4.18  | -3.21  | -2.28  |
|          | HOR-13  | -4.81                                      | 25.95                              | -3.54  | -2.46  | -1.44  | -0.46  | -4.83  | -3.84  | -2.88  | -1.94  |
|          | HOR-19  | -5.33                                      | 25.41                              | -4.08  | -3.00  | -1.98  | -1.00  | -5.37  | -4.38  | -3.41  | -2.48  |
|          | MAX.    |  |                                    | -3.16  | -2.08  | -1.05  | -0.08  | -4.45  | -3.45  | -2.49  | -1.56  |
|          | PROM    |  |                                    | -3.69  | -2.61  | -1.59  | -0.61  | -4.98  | -3.99  | -3.02  | -2.09  |
|          | MIN.    |  |                                    | -4.08  | -3.00  | -1.98  | -1.00  | -5.37  | -4.38  | -3.41  | -2.48  |

Tabla A.2. Cálculo de los valores de  $\delta^{18}\text{O}_w$  y sus respectivos fraccionamientos isotópicos mediante las ecuaciones del fraccionamiento isotópico en función de la temperatura asumiendo que los valores de  $T_w$  son similares a los actuales.  $^{18}\text{O}_1$ : Friedman y O'Neil, (1977);  $^{18}\text{O}_2$ : Coplen, (2007);  $^{18}\text{O}_3$ : Zhou y Zheng, (2003). (En naranja:  $\delta^{18}\text{O}_w > -2$  ‰; en azul:  $\delta^{18}\text{O}_w < -6$  ‰; en rojo valores positivos de  $\delta^{18}\text{O}_w$ ).



| AFLORAM. | MUESTRA | $\delta^{13}\text{C}$<br>(‰V-PDB) | %Arg. | T <sub>1</sub> (-2.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-2.0)<br>(%) | T <sub>1</sub> (-3.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-3.0)<br>(%) | T <sub>1</sub> (-4.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-4.0)<br>(%) | T <sub>1</sub> (-5.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-5.0)<br>(%) | T <sub>1</sub> (-6.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-6.0)<br>(%) | T <sub>1</sub> (-2.0)<br>(°C) | T <sub>1</sub> (-2.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-3.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-3.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-4.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-4.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-5.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-5.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-6.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-6.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-2.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-2.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-3.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-3.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-4.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-4.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-5.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-5.0)<br>(%) | T <sub>2</sub> (-6.0)<br>(°C) | T <sub>2</sub> (-6.0)<br>(%) |       |       |        |       |        |       |        |       |        |       |
|----------|---------|-----------------------------------|-------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| EL POZO  | POZ-1A  | 8.27                              | 90    | 14.29                         | 10.23                        | 5.95                          | 11.24                        | -2.38                         | 12.24                        | -10.71                        | 13.24                        | -19.05                        | 14.25                        | 28.05                         | 10.23                        | 20.34                         | 11.24                        | 12.62                         | 12.24                        | 4.89                          | 13.24                        | -2.84                         | 14.25                        | 28.05                         | 10.23                        | 20.34                         | 11.24                        | 12.62                         | 12.24                        | 4.89                          | 13.24                        | -2.84                         | 14.25                        | 28.05 | 10.23 | 20.34  | 11.24 | 12.62  | 12.24 | 4.89   | 13.24 | -2.84  | 14.25 |
|          | POZ-1B  | 8.99                              | 95    | 8.25                          | 10.95                        | -0.08                         | 11.95                        | -8.42                         | 12.96                        | -16.75                        | 13.96                        | -25.08                        | 14.97                        | 22.52                         | 10.95                        | 14.81                         | 11.95                        | 7.09                          | 12.96                        | -0.63                         | 13.96                        | -8.37                         | 14.97                        | 22.52                         | 10.95                        | 14.81                         | 11.95                        | 7.09                          | 12.96                        | -0.63                         | 13.96                        | -8.37                         | 14.97                        | 22.52 | 10.95 | 14.81  | 11.95 | 7.09   | 12.96 | -0.63  | 13.96 | -8.37  | 14.97 |
|          | POZ-2A  | 9.08                              | 100   | 7.48                          | 11.04                        | -0.86                         | 12.05                        | -9.19                         | 13.05                        | -17.52                        | 14.05                        | -25.86                        | 15.06                        | 21.82                         | 11.04                        | 14.10                         | 12.05                        | 6.38                          | 13.05                        | -1.34                         | 14.05                        | -9.08                         | 15.06                        | 21.82                         | 11.04                        | 14.10                         | 12.05                        | 6.38                          | 13.05                        | -1.34                         | 14.05                        | -9.08                         | 15.06                        | 21.82 | 11.04 | 14.10  | 12.05 | 6.38   | 13.05 | -1.34  | 14.05 | -9.08  | 15.06 |
|          | POZ-2B  | 9.61                              | 95    | 3.09                          | 11.57                        | -5.24                         | 12.57                        | -13.57                        | 13.57                        | -21.91                        | 14.58                        | -30.24                        | 15.58                        | 17.81                         | 11.57                        | 10.10                         | 12.57                        | 2.38                          | 13.57                        | -5.35                         | 14.58                        | -13.09                        | 15.58                        | 17.81                         | 11.57                        | 10.10                         | 12.57                        | 2.38                          | 13.57                        | -5.35                         | 14.58                        | -13.09                        | 15.58                        | 17.81 | 11.57 | 10.10  | 12.57 | 2.38   | 13.57 | -5.35  | 14.58 | -13.09 | 15.58 |
|          | POZ-3   | 12.97                             | 80    | -24.90                        | 14.89                        | -33.23                        | 15.89                        | -41.57                        | 16.89                        | -49.90                        | 17.90                        | -58.23                        | 18.90                        | -7.74                         | 14.89                        | -15.46                        | 15.89                        | -23.18                        | 16.89                        | -30.94                        | 17.90                        | -38.64                        | 18.90                        | -7.74                         | 14.89                        | -15.46                        | 15.89                        | -23.18                        | 16.89                        | -30.94                        | 17.90                        | -38.64                        | 18.90                        | -7.74 | 14.89 | -15.46 | 15.89 | -23.18 | 16.89 | -30.94 | 17.90 | -38.64 | 18.90 |
|          | POZ-6A  | 6.80                              | 40    | 26.51                         | 8.78                         | 18.17                         | 9.78                         | 9.84                          | 10.78                        | 1.51                          | 11.79                        | -6.83                         | 12.79                        | 26.51                         | 8.78                         | 18.17                         | 9.78                         | 9.84                          | 10.78                        | 1.51                          | 11.79                        | -6.83                         | 12.79                        | 26.51                         | 8.78                         | 18.17                         | 9.78                         | 9.84                          | 10.78                        | 1.51                          | 11.79                        | -6.83                         | 12.79                        | 26.51 | 8.78  | 18.17  | 9.78  | 9.84   | 10.78 | 1.51   | 11.79 | -6.83  | 12.79 |
|          | POZ-6B  | 7.80                              | 90    | 18.18                         | 9.77                         | 9.85                          | 10.77                        | 1.51                          | 11.78                        | -6.82                         | 12.78                        | -15.15                        | 13.79                        | 31.61                         | 9.77                         | 23.90                         | 10.77                        | 16.18                         | 11.78                        | 8.46                          | 12.78                        | 0.72                          | 13.79                        | 31.61                         | 9.77                         | 23.90                         | 10.77                        | 16.18                         | 11.78                        | 8.46                          | 12.78                        | 0.72                          | 13.79                        | 31.61 | 9.77  | 23.90  | 10.77 | 16.18  | 11.78 | 8.46   | 12.78 | 0.72   | 13.79 |
|          | POZ-7A  | 6.92                              | 35    | 25.53                         | 8.89                         | 17.19                         | 9.90                         | 8.86                          | 10.90                        | 0.53                          | 11.91                        | -7.81                         | 12.91                        | 25.53                         | 8.89                         | 17.19                         | 9.90                         | 8.86                          | 10.90                        | 0.53                          | 11.91                        | -7.81                         | 12.91                        | 25.53                         | 8.89                         | 17.19                         | 9.90                         | 8.86                          | 10.90                        | 0.53                          | 11.91                        | -7.81                         | 12.91                        | 25.53 | 8.89  | 17.19  | 9.90  | 8.86   | 10.90 | 0.53   | 11.91 | -7.81  | 12.91 |
|          | POZ-10A | 8.56                              | 80    | 11.80                         | 10.53                        | 3.47                          | 11.53                        | -4.86                         | 12.54                        | -13.20                        | 13.54                        | -21.53                        | 14.55                        | 25.78                         | 10.53                        | 18.06                         | 11.53                        | 10.34                         | 12.54                        | 2.62                          | 13.54                        | -5.12                         | 14.55                        | 25.78                         | 10.53                        | 18.06                         | 11.53                        | 10.34                         | 12.54                        | 2.62                          | 13.54                        | -5.12                         | 14.55                        | 25.78 | 10.53 | 18.06  | 11.53 | 10.34  | 12.54 | 2.62   | 13.54 | -5.12  | 14.55 |
|          | POZ-10B | 9.81                              | 90    | 1.45                          | 11.76                        | -6.88                         | 12.76                        | -15.21                        | 13.77                        | -23.55                        | 14.77                        | -31.88                        | 15.78                        | 16.31                         | 11.76                        | 8.60                          | 12.76                        | 0.88                          | 13.77                        | -6.85                         | 14.77                        | -14.58                        | 15.78                        | 16.31                         | 11.76                        | 8.60                          | 12.76                        | 0.88                          | 13.77                        | -6.85                         | 14.77                        | -14.58                        | 15.78                        | 16.31 | 11.76 | 8.60   | 12.76 | 0.88   | 13.77 | -6.85  | 14.77 | -14.58 | 15.78 |
|          | POZ-11  | 8.81                              | 80    | 9.79                          | 10.77                        | 1.45                          | 11.77                        | -6.88                         | 12.78                        | -15.21                        | 13.78                        | -23.55                        | 14.79                        | 23.93                         | 10.77                        | 16.22                         | 11.77                        | 8.50                          | 12.78                        | 0.77                          | 13.78                        | -6.96                         | 14.79                        | 23.93                         | 10.77                        | 16.22                         | 11.77                        | 8.50                          | 12.78                        | 0.77                          | 13.78                        | -6.96                         | 14.79                        | 23.93 | 10.77 | 16.22  | 11.77 | 8.50   | 12.78 | 0.77   | 13.78 | -6.96  | 14.79 |
|          | POZ-12  | 8.42                              | 85    | 13.00                         | 10.39                        | 4.67                          | 11.39                        | -3.66                         | 12.39                        | -12.00                        | 13.40                        | -20.33                        | 14.40                        | 26.87                         | 10.39                        | 19.16                         | 11.39                        | 11.44                         | 12.39                        | 3.72                          | 13.40                        | -4.02                         | 14.40                        | 26.87                         | 10.39                        | 19.16                         | 11.39                        | 11.44                         | 12.39                        | 3.72                          | 13.40                        | -4.02                         | 14.40                        | 26.87 | 10.39 | 19.16  | 11.39 | 11.44  | 12.39 | 3.72   | 13.40 | -4.02  | 14.40 |
|          | POZ-16  | 6.62                              | 30    | 28.01                         | 8.60                         | 19.67                         | 9.60                         | 11.34                         | 10.61                        | 3.01                          | 11.61                        | -5.33                         | 12.62                        | 28.01                         | 8.60                         | 19.67                         | 9.60                         | 11.34                         | 10.61                        | 3.01                          | 11.61                        | -5.33                         | 12.62                        | 28.01                         | 8.60                         | 19.67                         | 9.60                         | 11.34                         | 10.61                        | 3.01                          | 11.61                        | -5.33                         | 12.62                        | 28.01 | 8.60  | 19.67  | 9.60  | 11.34  | 10.61 | 3.01   | 11.61 | -5.33  | 12.62 |
|          | POZ-17B | 6.96                              | 20    | 25.20                         | 8.93                         | 16.87                         | 9.94                         | 8.54                          | 10.94                        | 0.20                          | 11.94                        | -8.13                         | 12.95                        | 25.20                         | 8.93                         | 16.87                         | 9.94                         | 8.54                          | 10.94                        | 0.20                          | 11.94                        | -8.13                         | 12.95                        | 25.20                         | 8.93                         | 16.87                         | 9.94                         | 8.54                          | 10.94                        | 0.20                          | 11.94                        | -8.13                         | 12.95                        | 25.20 | 8.93  | 16.87  | 9.94  | 8.54   | 10.94 | 0.20   | 11.94 | -8.13  | 12.95 |
|          | POZ-17B | 7.20                              | 30    | 23.21                         | 9.17                         | 14.87                         | 10.17                        | 6.54                          | 11.18                        | -1.79                         | 12.18                        | -10.13                        | 13.19                        | 23.21                         | 9.17                         | 14.87                         | 10.17                        | 6.54                          | 11.18                        | -1.79                         | 12.18                        | -10.13                        | 13.19                        | 23.21                         | 9.17                         | 14.87                         | 10.17                        | 6.54                          | 11.18                        | -1.79                         | 12.18                        | -10.13                        | 13.19                        | 23.21 | 9.17  | 14.87  | 10.17 | 6.54   | 11.18 | -1.79  | 12.18 | -10.13 | 13.19 |
|          | POZ-18  | 6.70                              | 0     | 27.31                         | 8.68                         | 18.98                         | 9.69                         | 10.64                         | 10.69                        | 2.31                          | 11.69                        | -6.02                         | 12.70                        | 27.31                         | 8.68                         | 18.98                         | 9.69                         | 10.64                         | 10.69                        | 2.31                          | 11.69                        | -6.02                         | 12.70                        | 27.31                         | 8.68                         | 18.98                         | 9.69                         | 10.64                         | 10.69                        | 2.31                          | 11.69                        | -6.02                         | 12.70                        | 27.31 | 8.68  | 18.98  | 9.69  | 10.64  | 10.69 | 2.31   | 11.69 | -6.02  | 12.70 |
|          | C.GR.   | 6.40                              | 0     | 29.83                         | 8.38                         | 21.50                         | 9.38                         | 13.17                         | 10.39                        | 4.83                          | 11.39                        | -3.50                         | 12.40                        | 29.83                         | 8.38                         | 21.50                         | 9.38                         | 13.17                         | 10.39                        | 4.83                          | 11.39                        | -3.50                         | 12.40                        | 29.83                         | 8.38                         | 21.50                         | 9.38                         | 13.17                         | 10.39                        | 4.83                          | 11.39                        | -3.50                         | 12.40                        | 29.83 | 8.38  | 21.50  | 9.38  | 13.17  | 10.39 | 4.83   | 11.39 | -3.50  | 12.40 |
|          | MAXIMO  |                                   |       | 29.83                         | 14.89                        | 21.50                         | 15.89                        | 13.17                         | 16.89                        | 4.83                          | 17.90                        | -3.50                         | 18.90                        | 31.61                         | 14.89                        | 23.90                         | 15.89                        | 16.18                         | 16.89                        | 8.46                          | 17.90                        | 0.72                          | 18.90                        | 31.61                         | 14.89                        | 23.90                         | 15.89                        | 16.18                         | 16.89                        | 8.46                          | 17.90                        | 0.72                          | 18.90                        | 31.61 | 14.89 | 23.90  | 15.89 | 16.18  | 16.89 | 8.46   | 17.90 | 0.72   | 18.90 |
|          | MEDIA   |                                   |       | 14.59                         | 10.20                        | 6.26                          | 11.20                        | -2.08                         | 12.20                        | -10.41                        | 13.21                        | -18.74                        | 14.21                        | 23.09                         | 10.20                        | 15.12                         | 11.20                        | 7.15                          | 12.20                        | -0.83                         | 13.21                        | -8.81                         | 14.21                        | 23.09                         | 10.20                        | 15.12                         | 11.20                        | 7.15                          | 12.20                        | -0.83                         | 13.21                        | -8.81                         | 14.21                        | 23.09 | 10.20 | 15.12  | 11.20 | 7.15   | 12.20 | -0.83  | 13.21 | -8.81  | 14.21 |
|          | MINIMO  |                                   |       | -24.90                        | 8.38                         | -33.23                        | 9.38                         | -41.57                        | 10.39                        | -49.90                        | 11.39                        | -58.23                        | 12.40                        | -7.74                         | 8.38                         | -15.46                        | 9.38                         | -23.18                        | 10.39                        | -30.90                        | 11.39                        | -38.64                        | 12.40                        | -7.74                         | 8.38                         | -15.46                        | 9.38                         | -23.18                        | 10.39                        | -30.90                        | 11.39                        | -38.64                        | 12.40                        | -7.74 | 8.38  | -15.46 | 9.38  | -23.18 | 10.39 | -30.90 | 11.39 | -38.64 | 12.40 |
| 3        | AZ-16   | 4.12                              | 98    | 48.83                         | 6.11                         | 40.50                         | 7.12                         | 32.16                         | 8.12                         | 23.83                         | 9.12                         | 15.50                         | 10.13                        | 59.74                         | 6.11                         | 52.03                         | 7.12                         | 44.31                         | 8.12                         | 36.58                         | 9.12                         | 28.85                         | 10.13                        | 59.74                         | 6.11                         | 52.03                         | 7.12                         | 44.31                         | 8.12                         | 36.58                         | 9.12                         | 28.85                         | 10.13                        | 59.74 | 6.11  | 52.03  | 7.12  | 44.31  | 8.12  | 36.58  | 9.12  | 28.85  | 10.13 |
|          | AZ-17   | 4.32                              | 7     | 47.14                         | 6.32                         | 38.80                         | 7.32                         | 30.47                         | 8.32                         | 22.14                         | 9.33                         | 13.80                         | 10.33                        | 47.14                         | 6.32                         | 38.80                         | 7.32                         | 30.47                         | 8.32                         | 22.14                         | 9.33                         | 13.80                         | 10.33                        | 47.14                         | 6.32                         | 38.80                         | 7.32                         | 30.47                         | 8.32                         | 22.14                         | 9.33                         | 13.80                         | 10.33                        | 47.14 | 6.32  | 38.80  | 7.32  | 30.47  | 8.32  | 22.14  | 9.33  | 13.80  | 10.33 |
|          | AZU6-1  | 6.05                              | 46    | 32.79                         | 8.03                         | 24.46                         | 9.03                         | 16.12                         | 10.03                        | 7.79                          | 11.04                        | -0.54                         | 12.04                        | 32.79                         | 8.03                         | 24.46                         | 9.03                         | 16.12                         | 10.03                        | 7.79                          | 11.04                        | -0.54                         | 12.04                        | 32.79                         | 8.03                         | 24.46                         | 9.03                         | 16.12                         | 10.03                        | 7.79                          | 11.04                        | -0.54                         | 12.04                        | 32.79 | 8.03  | 24.46  | 9.03  | 16.12  | 10.03 | 7.79   | 11.04 | -0.54  | 12.04 |
|          | AZU6-4  | 4.80                              | 28    | 43.18                         | 6.79                         | 34.85                         | 7.79                         | 26.52                         | 8.79                         | 18.18                         | 9.80                         | 9.85                          | 10.80                        | 43.18                         | 6.79                         | 34.85                         | 7.79                         | 26.52                         | 8.79                         | 18.18                         | 9.80                         | 9.85                          | 10.80                        | 43.18                         | 6.79                         | 34.85                         | 7.79                         | 26.52                         | 8.79                         | 18.18                         | 9.80                         | 9.85                          | 10.80                        | 43.18 | 6.79  | 34.85  | 7.79  | 26.52  | 8.79  | 18.18  | 9.80  | 9.85   | 10.80 |
|          | AZU6-7A | 6.84                              | 11    | 26.15                         | 8.82                         | 17.82                         | 9.82                         | 9.48                          | 10.83                        | 1.15                          | 11.83                        | -7.18                         | 12.84                        | 26.15                         | 8.82                         | 17.82                         | 9.82                         | 9.48                          | 10.83                        | 1.15                          | 11.83                        | -7.18                         | 12.84                        | 26.15                         | 8.82                         | 17.82                         | 9.82                         | 9.48                          | 10.83                        | 1.15                          | 11.83                        | -7.18                         | 12.84                        | 26.15 | 8.82  | 17.82  | 9.82  | 9.48   | 10.83 | 1.15   | 11.83 | -7.18  | 12.84 |
|          | AZU6-7B | 3.98                              | 83    | 49.97                         | 5.98                         | 41.64                         | 6.98                         | 33.31                         | 7.98                         | 24.97                         | 8.99                         | 16.64                         | 9.99                         | 60.79                         | 5.98                         | 53.08                         | 6.98                         | 45.36                         | 7.98                         | 37.63                         | 8.99                         | 29.90                         | 9.99                         | 60.79                         | 5.98                         | 53.08                         | 6.98                         | 45.36                         | 7.98                         | 37.63                         | 8.99                         | 29.90                         | 9.99                         | 60.79 | 5.98  | 53.08  | 6.98  | 45.36  | 7.98  | 37.63  | 8.99  | 29.90  | 9.99  |
|          | AZU6-8  | 4.78                              | 13    | 43.31                         | 6.77                         | 34.97                         | 7.78                         | 26.64                         | 8.78                         | 18.31                         | 9.78                         | 9.97                          | 10.79                        | 43.31                         | 6.77                         | 34.97                         | 7.78                         | 26.64                         | 8.78                         | 18.31                         | 9.78                         | 9.97                          | 10.79                        | 43.31                         | 6.77                         | 34.97                         | 7.78                         | 26.64                         | 8.78                         | 18.31                         | 9.78                         | 9.97                          | 10.79                        | 43.31 | 6.77  | 34.97  | 7.78  | 26.64  | 8.78  | 18.31  | 9.78  | 9.97   | 10.79 |
|          | AZU5-1  | 3.78                              | 11    | 51.67                         | 5.77                         | 43.33                         | 6.78                         | 35.00                         | 7.78                         | 26.67                         | 8.79                         | 18.33                         | 9.79                         | 51.67                         | 5.77                         | 43.33                         | 6.78                         | 35.00                         | 7.78                         | 26.67                         | 8.79                         | 18.33                         | 9.79                         | 51.67                         | 5.77                         | 43.33                         | 6.                           |                               |                              |                               |                              |                               |                              |       |       |        |       |        |       |        |       |        |       |

| AFLORAM.  | MUESTRA | δ <sup>13</sup> C<br>(‰V-PDB) | %Arag. | T <sub>1</sub> (-2.0)<br>(°C) | Δ (-2.0)<br>(‰) | T <sub>1</sub> (-3.0)<br>(°C) | Δ (-3.0)<br>(‰) | T <sub>1</sub> (-4.0)<br>(°C) | Δ (-4.0)<br>(‰) | T <sub>1</sub> (-5.0)<br>(°C) | Δ (-5.0)<br>(‰) | T <sub>1</sub> (-6.0)<br>(°C) | Δ (-6.0)<br>(‰) |       |
|-----------|---------|-------------------------------|--------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| EL POZO   | POZ-1A  | 8.27                          | 90     | 5.21                          | 10.23           | -2.68                         | 11.24           | -10.15                        | 12.24           | -17.22                        | 13.24           | -23.92                        | 14.25           |       |
|           | POZ-1B  | 8.99                          | 95     | -0.49                         | 10.95           | -8.07                         | 11.95           | -15.24                        | 12.96           | -22.04                        | 13.96           | -28.50                        | 14.97           |       |
|           | POZ-2A  | 9.08                          | 100    | -1.20                         | 11.04           | -8.74                         | 12.05           | -15.88                        | 13.05           | -22.65                        | 14.05           | -29.08                        | 15.06           |       |
|           | POZ-2B  | 9.61                          | 95     | -5.17                         | 11.57           | -12.50                        | 12.57           | -19.44                        | 13.57           | -26.02                        | 14.58           | -32.28                        | 15.58           |       |
|           | POZ-3   | 12.97                         | 80     | -27.99                        | 14.89           | -34.14                        | 15.89           | -39.98                        | 16.89           | -45.56                        | 17.90           | -50.88                        | 18.90           |       |
|           | POZ-6A  | 6.80                          | 40     | 17.53                         | 8.78            | 8.93                          | 9.78            | 0.82                          | 10.78           | -6.85                         | 11.79           | -14.10                        | 12.79           |       |
|           | POZ-6B  | 7.80                          | 90     | 9.02                          | 9.77            | 0.91                          | 10.77           | -6.75                         | 11.78           | -14.00                        | 12.78           | -20.88                        | 13.79           |       |
|           | POZ-7A  | 6.92                          | 35     | 16.50                         | 8.89            | 7.96                          | 9.90            | -0.09                         | 10.90           | -7.71                         | 11.91           | -14.91                        | 12.91           |       |
|           | POZ-10A | 8.56                          | 80     | 2.84                          | 10.53           | -4.92                         | 11.53           | -12.27                        | 12.54           | -19.23                        | 13.54           | -25.83                        | 14.55           |       |
|           | POZ-10B | 9.81                          | 90     | -6.63                         | 11.76           | -13.87                        | 12.76           | -20.74                        | 13.77           | -27.26                        | 14.77           | -33.46                        | 15.78           |       |
|           | POZ-11  | 8.81                          | 80     | 0.94                          | 10.77           | -6.72                         | 11.77           | -13.96                        | 12.78           | -20.83                        | 13.78           | -27.35                        | 14.79           |       |
|           | POZ-12  | 8.42                          | 85     | 3.98                          | 10.39           | -3.85                         | 11.39           | -11.25                        | 12.39           | -18.26                        | 13.40           | -24.91                        | 14.40           |       |
|           | POZ-16  | 6.62                          | 30     | 19.12                         | 8.60            | 10.43                         | 9.60            | 2.23                          | 10.61           | -5.51                         | 11.61           | -12.84                        | 12.62           |       |
|           | POZ-17B | 6.96                          | 20     | 16.16                         | 8.93            | 7.64                          | 9.94            | -0.39                         | 10.94           | -7.99                         | 11.94           | -15.18                        | 12.95           |       |
|           | POZ-17B | 7.20                          | 30     | 14.09                         | 9.17            | 5.70                          | 10.17           | -2.23                         | 11.18           | -9.73                         | 12.18           | -16.83                        | 13.19           |       |
|           | POZ-18  | 6.70                          | 0      | 18.37                         | 8.68            | 9.73                          | 9.69            | 1.57                          | 10.69           | -6.13                         | 11.69           | -13.42                        | 12.70           |       |
|           | C.GR.   | 6.40                          | 0      | 21.07                         | 8.38            | 12.27                         | 9.38            | 3.97                          | 10.39           | -3.87                         | 11.39           | -11.28                        | 12.40           |       |
|           |         | MAXIMO                        |        |                               | 21.07           | 14.89                         | 12.27           | 15.89                         | 3.97            | 16.89                         | -3.87           | 17.90                         | -11.28          | 18.90 |
|           |         | MEDIA                         |        |                               | 6.08            | 10.20                         | -1.88           | 11.20                         | -9.40           | 12.20                         | -16.52          | 13.21                         | -23.27          | 14.21 |
|           |         | MINIMO                        |        |                               | -27.99          | 8.38                          | -34.14          | 9.38                          | -39.98          | 10.39                         | -45.56          | 11.39                         | -50.88          | 12.40 |
| 3         | AZ-16   | 4.12                          | 98     | 43.14                         | 6.11            | 32.99                         | 7.12            | 23.46                         | 8.12            | 14.50                         | 9.12            | 6.05                          | 10.13           |       |
|           | AZ-17   | 4.32                          | 7      | 41.04                         | 6.32            | 31.02                         | 7.32            | 21.61                         | 8.32            | 12.76                         | 9.33            | 4.41                          | 10.33           |       |
|           | AZU6-1  | 6.05                          | 46     | 24.30                         | 8.03            | 15.31                         | 9.03            | 6.83                          | 10.03           | -1.17                         | 11.04           | -8.73                         | 12.04           |       |
|           | AZU6-4  | 4.80                          | 28     | 36.24                         | 6.79            | 26.52                         | 7.79            | 17.38                         | 8.79            | 8.78                          | 9.80            | 0.66                          | 10.80           |       |
|           | AZU6-7A | 6.84                          | 11     | 17.15                         | 8.82            | 8.58                          | 9.82            | 0.49                          | 10.83           | -7.16                         | 11.83           | -14.40                        | 12.84           |       |
|           | AZU6-7B | 3.98                          | 83     | 44.58                         | 5.98            | 34.34                         | 6.98            | 24.73                         | 7.98            | 15.69                         | 8.99            | 7.17                          | 9.99            |       |
|           | AZU6-8  | 4.78                          | 13     | 36.39                         | 6.77            | 26.66                         | 7.78            | 17.51                         | 8.78            | 8.90                          | 9.78            | 0.78                          | 10.79           |       |
|           | AZU5-1  | 3.78                          | 11     | 46.73                         | 5.77            | 36.35                         | 6.78            | 26.61                         | 7.78            | 17.46                         | 8.79            | 8.84                          | 9.79            |       |
|           | AZU5-4  | 4.07                          |        | 43.67                         | 6.06            | 33.48                         | 7.07            | 23.92                         | 8.07            | 14.93                         | 9.07            | 6.46                          | 10.08           |       |
|           | AZU5-6A | 5.02                          | 92     | 34.08                         | 7.01            | 24.50                         | 8.01            | 15.48                         | 9.01            | 6.99                          | 10.02           | -1.03                         | 11.02           |       |
|           | AZU5-6B | 4.88                          | 96     | 35.41                         | 6.87            | 25.74                         | 7.87            | 16.65                         | 8.88            | 8.08                          | 9.88            | 0.01                          | 10.89           |       |
|           | AZU5-6C | 4.27                          | 91     | 41.58                         | 6.26            | 31.53                         | 7.27            | 22.09                         | 8.27            | 13.21                         | 9.27            | 4.84                          | 10.28           |       |
|           | AZU5-7A | 5.82                          | 81     | 26.39                         | 7.81            | 17.27                         | 8.81            | 8.68                          | 9.81            | 0.57                          | 10.82           | -7.09                         | 11.82           |       |
|           | AZU5-7B | 5.47                          | 58     | 29.66                         | 7.46            | 20.34                         | 8.46            | 11.57                         | 9.47            | 3.30                          | 10.47           | -4.51                         | 11.48           |       |
|           | AZU5-8  | 5.91                          | 84     | 25.56                         | 7.89            | 16.49                         | 8.90            | 7.94                          | 9.90            | -0.12                         | 10.90           | -7.74                         | 11.91           |       |
|           |         | MAXIMO                        |        |                               | 46.73           | 8.82                          | 36.35           | 9.82                          | 26.61           | 10.83                         | 17.46           | 11.83                         | 8.84            | 12.84 |
|           |         | MEDIA                         |        |                               | 35.06           | 6.93                          | 25.41           | 7.93                          | 16.33           | 8.94                          | 7.78            | 9.94                          | -0.28           | 10.95 |
|           |         | MINIMO                        |        |                               | 17.15           | 5.77                          | 8.58            | 6.78                          | 0.49            | 7.78                          | -7.16           | 8.79                          | -14.40          | 9.79  |
| 2         | AZU2-1A | 6.95                          | 59     | 16.25                         | 8.92            | 7.73                          | 9.93            | -0.31                         | 10.93           | -7.91                         | 11.93           | -15.11                        | 12.94           |       |
|           | AZU2-4A | 6.55                          | 75     | 19.73                         | 8.53            | 11.00                         | 9.53            | 2.78                          | 10.54           | -5.00                         | 11.54           | -12.35                        | 12.55           |       |
|           | AZU2-4B | 4.36                          | 95     | 40.67                         | 6.35            | 30.67                         | 7.36            | 21.28                         | 8.36            | 12.45                         | 9.36            | 4.12                          | 10.37           |       |
|           | AZ-8    | 5.48                          | 45     | 29.56                         | 7.47            | 20.25                         | 8.47            | 11.48                         | 9.48            | 3.22                          | 10.48           | -4.58                         | 11.49           |       |
|           | AZ-9    | 6.75                          | 56     | 17.92                         | 8.73            | 9.30                          | 9.74            | 1.17                          | 10.74           | -6.51                         | 11.74           | -13.79                        | 12.75           |       |
|           | AZ-10   | 6.02                          | 61     | 24.51                         | 8.01            | 15.50                         | 9.01            | 7.01                          | 10.01           | -0.99                         | 11.02           | -8.57                         | 12.02           |       |
|           | AZ-13   | 7.58                          | 95     | 10.82                         | 9.55            | 2.61                          | 10.56           | -5.14                         | 11.56           | -12.48                        | 12.57           | -19.44                        | 13.57           |       |
|           | AZ-15   | 5.35                          | 73     | 30.87                         | 7.33            | 21.48                         | 8.34            | 12.64                         | 9.34            | 4.31                          | 10.34           | -3.55                         | 11.35           |       |
|           |         | MAXIMO                        |        |                               | 40.67           | 9.55                          | 30.67           | 10.56                         | 21.28           | 11.56                         | 12.45           | 12.57                         | 4.12            | 13.57 |
|           |         | MEDIA                         |        |                               | 23.79           | 8.11                          | 14.82           | 9.12                          | 6.36            | 10.12                         | -1.61           | 11.12                         | -9.16           | 12.13 |
|           |         | MINIMO                        |        |                               | 10.82           | 6.35                          | 2.61            | 7.36                          | -5.14           | 8.36                          | -12.48          | 9.36                          | -19.44          | 10.37 |
| 1         | AZU1-1A | 6.37                          | 12     | 21.33                         | 8.35            | 12.51                         | 9.36            | 4.19                          | 10.36           | -3.66                         | 11.36           | -11.08                        | 12.37           |       |
|           | AZU1-1B | 6.39                          |        | 21.15                         | 8.37            | 12.34                         | 9.38            | 4.03                          | 10.38           | -3.81                         | 11.38           | -11.23                        | 12.39           |       |
|           | AZ-1A   | 9.03                          | 89     | -0.78                         | 10.99           | -8.34                         | 11.99           | -15.50                        | 13.00           | -22.29                        | 14.00           | -28.74                        | 15.01           |       |
|           | AZ-1B   | 9.26                          |        | -2.57                         | 11.22           | -10.03                        | 12.22           | -17.10                        | 13.23           | -23.81                        | 14.23           | -30.18                        | 15.24           |       |
|           | AZ-1C   | 9.24                          | 90     | -2.43                         | 11.20           | -9.90                         | 12.21           | -16.97                        | 13.21           | -23.69                        | 14.21           | -30.06                        | 15.22           |       |
|           | AZ-2    | 10.22                         | 82     | -9.61                         | 12.17           | -16.69                        | 13.17           | -23.41                        | 14.17           | -29.80                        | 15.18           | -35.87                        | 16.18           |       |
|           | AZ-3    | 10.78                         | 96     | -13.59                        | 12.72           | -20.46                        | 13.72           | -26.99                        | 14.73           | -33.19                        | 15.73           | -39.10                        | 16.74           |       |
|           | AZ-4A   | 8.79                          | 57     | 1.03                          | 10.76           | -6.63                         | 11.76           | -13.89                        | 12.76           | -20.76                        | 13.77           | -27.28                        | 14.77           |       |
|           | AZ-4B   | 10.06                         | 83     | -8.51                         | 12.02           | -15.66                        | 13.02           | -22.43                        | 14.02           | -28.86                        | 15.03           | -34.98                        | 16.03           |       |
|           | AZ-5    | 8.53                          | 50     | 3.09                          | 10.50           | -4.68                         | 11.50           | -12.04                        | 12.50           | -19.01                        | 13.51           | -25.62                        | 14.51           |       |
|           | AZ-6A   | 5.59                          | 53     | 28.53                         | 7.58            | 19.28                         | 8.58            | 10.58                         | 9.58            | 2.37                          | 10.59           | -5.39                         | 11.59           |       |
|           | AZ-6B   | 3.96                          | 43     | 44.82                         | 5.95            | 34.56                         | 6.96            | 24.93                         | 7.96            | 15.88                         | 8.97            | 7.36                          | 9.97            |       |
|           |         | MAXIMO                        |        |                               | 44.82           | 12.72                         | 34.56           | 13.72                         | 24.93           | 14.73                         | 15.88           | 15.73                         | 7.36            | 16.74 |
|           |         | MEDIA                         |        |                               | 6.87            | 10.15                         | -1.14           | 11.16                         | -8.72           | 12.16                         | -15.89          | 13.16                         | -22.68          | 14.17 |
|           |         | MINIMO                        |        |                               | -13.59          | 5.95                          | -20.46          | 6.96                          | -26.99          | 7.96                          | -33.19          | 8.97                          | -39.10          | 9.97  |
| MERENDERO | AZU-1   | 9.47                          | 44     | -4.12                         | 11.43           | -11.50                        | 12.43           | -18.49                        | 13.43           | -25.13                        | 14.44           | -31.43                        | 15.44           |       |
|           | AZU-2A  | 14.32                         | 64     | -36.10                        | 16.22           | -41.85                        | 17.22           | -47.33                        | 18.23           | -52.56                        | 19.23           | -57.56                        | 20.24           |       |
|           | AZU-2B  | 10.20                         | 89     | -9.51                         | 12.15           | -16.60                        | 13.15           | -23.32                        | 14.16           | -29.71                        | 15.16           | -35.79                        | 16.17           |       |
|           | AZU-3   | 8.51                          | 86     | 3.24                          | 10.48           | -4.54                         | 11.48           | -11.90                        | 12.48           | -18.88                        | 13.49           | -25.50                        | 14.49           |       |
|           | AZU-4   | 7.97                          | 12     | 7.61                          | 9.94            | -0.42                         | 10.94           | -8.01                         | 11.95           | -15.19                        | 12.95           | -22.01                        | 13.96           |       |
|           | AZU-6A  | 8.66                          | 12     | 2.06                          | 10.63           | -5.66                         | 11.63           | -12.96                        | 12.63           | -19.88                        | 13.64           | -26.45                        | 14.64           |       |
|           | AZU-6B  | 11.92                         | 84     | -21.32                        | 13.85           | -27.80                        | 14.86           | -33.96                        | 15.86           | -39.82                        | 16.86           | -45.41                        | 17.87           |       |
|           | AZU-8   | 5.27                          | 4      | 31.57                         | 7.26            | 22.14                         | 8.26            | 13.26                         | 9.27            | 4.89                          | 10.27           | -3.00                         | 11.28           |       |
|           | MAXIMO  |                               |        | 31.57                         | 16.22           | 22.14                         | 12.22           | 13.26                         | 18.23           | 4.89                          | 19.23           | -3.00                         | 20.24           |       |
|           | MEDIA   |                               |        | -3.32                         | 11.49           | -10.78                        | 12.50           | -17.84                        | 13.50           | -24.53                        | 14.51           | -30.89                        | 15.51           |       |
|           | MINIMO  |                               |        | -36.10                        | 7.26            | -41.85                        | 8.26            | -47.33                        | 9.27            | -52.56                        | 10.27           | -57.56                        | 11.28           |       |
| PRESILLA  | PRE-1   | 9.67                          | 100    | -5.65                         | 11.63           | -12.95                        | 12.63           | -19.86                        | 13.63           | -26.43                        | 14.64           | -32.67                        | 15.64           |       |
|           | PRE-2A  | 8.04                          | 90     | 7.03                          | 10.01           | -0.97                         | 11.01           | -8.53                         | 12.02           | -15.68                        | 13.02           | -22.47                        | 14.03           |       |
|           | PRE-2B  | 7.12                          | 40     | 14.75                         | 9.10            | 6.31                          | 10.10           | -1.65                         | 11.10           | -9.18                         | 12.11           | -16.31                        | 13.11           |       |
|           | PRE-3A  | 7.19                          | 90     | 14.11                         | 9.17            | 5.71                          | 10.17           | -2.22                         | 11.18           | -9.72                         | 12.18           | -16.82                        | 13.19           |       |
|           | PRE-3B  | 6.70                          | 75     | 18.36                         | 8.68            | 9.72                          | 9.69            | 1.56                          | 10.69           | -6.14                         | 11.69           | -13.43                        | 12.70           |       |
|           | PRE-4A  | 7.21                          | 95     | 13.99                         | 9.18            | 5.60                          | 10.19           | -2.33                         | 11.19           | -9.82                         | 12.19           | -16.91                        | 13.20           |       |
|           | PRE-4B  | 7.01                          | 90     | 15.67                         | 8.99            | 7.19                          | 9.99            | -0.83                         | 11.00           | -8.40                         | 12.00           | -15.57                        | 13.01           |       |
|           | PRE-5   | 7.19                          | 90     | 14.17                         | 9.16            | 5.77                          | 10.16           | -2.16                         | 11.17           | -9.66                         | 12.17           | -16.76                        | 13.18           |       |
|           | PRE-6   | 6.93                          | 75     | 16.38                         | 8.91            | 7.85                          | 9.91            | -0.20                         | 10.92           | -7.81                         | 11.92           | -15.01                        | 12.93           |       |
|           | PRE-7   | 7.26                          | 95     | 13.54                         | 9.24            | 5.17                          | 10.24           | -2.73                         | 11.24           | -10.19                        | 12.25           | -17.27                        | 13.25           |       |
|           | PRE-9   | 7.62                          | 100    | 10.53                         | 9.59            | 2.34                          | 10.59           | -5.40                         | 11.60           | -12.73                        | 12.60           | -19.67                        | 13.61           |       |
|           | PRE-10A | 6.51                          | 85     | 20.10                         | 8.49            | 11.35                         | 9.49            | 3.11                          | 10.50           | -4.69                         | 11.50           | -12.06                        | 12.51           |       |
|           | MAXIMO  |                               |        | 20.10                         | 11.63           | 11.35                         | 12.63           | 3.11                          | 13.63           | -4.69                         | 14.64           | -12.06                        | 15.64           |       |
|           | M       |                               |        |                               |                 |                               |                 |                               |                 |                               |                 |                               |                 |       |

| AFLORAM.  | MUESTRA | δ <sup>13</sup> C | %Arag. | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-2.0) | Δ (-2.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-3.0) | Δ (-3.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-4.0) | Δ (-4.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-5.0) | Δ (-5.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-6.0) | Δ (-6.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-7.0) | Δ (-7.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-8.0) | Δ (-8.0) |  |
|-----------|---------|-------------------|--------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|--|
|           |         |                   |        | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      |  |
| EL POZO   | POZ-1A  | 8.27              | 90     | -1.91                               | 10.15    | -1.31                               | 9.55     | -0.71                               | 8.95     | -0.11                               | 8.35     | 0.49                                | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-1B  | 8.99              | 95     | -1.19                               | 10.14    | -0.59                               | 9.54     | 0.01                                | 8.94     | 0.61                                | 8.34     | 1.21                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-2A  | 9.08              | 100    | -1.10                               | 10.14    | -0.50                               | 9.54     | 0.10                                | 8.94     | 0.70                                | 8.34     | 1.30                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-2B  | 9.61              | 95     | -0.57                               | 10.13    | 0.03                                | 9.53     | 0.63                                | 8.93     | 1.23                                | 8.33     | 1.83                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-3   | 12.97             | 80     | 2.79                                | 10.10    | 3.39                                | 9.50     | 3.99                                | 8.90     | 4.59                                | 8.31     | 5.19                                | 7.71     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-6A  | 6.80              | 40     | -3.38                               | 10.16    | -2.78                               | 9.56     | -2.18                               | 8.96     | -1.58                               | 8.36     | -0.98                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-6B  | 7.80              | 90     | -2.38                               | 10.15    | -1.78                               | 9.55     | -1.18                               | 8.95     | -0.58                               | 8.35     | 0.02                                | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-7A  | 6.92              | 35     | -3.26                               | 10.16    | -2.66                               | 9.56     | -2.06                               | 8.96     | -1.46                               | 8.36     | -0.86                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-10A | 8.56              | 80     | -1.62                               | 10.14    | -1.02                               | 9.54     | -0.42                               | 8.94     | 0.18                                | 8.34     | 0.78                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-10B | 9.81              | 90     | -0.37                               | 10.13    | 0.23                                | 9.53     | 0.83                                | 8.93     | 1.43                                | 8.33     | 2.03                                | 7.73     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-11  | 8.81              | 80     | -1.37                               | 10.14    | -0.77                               | 9.54     | -0.17                               | 8.94     | 0.43                                | 8.34     | 1.03                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-12  | 8.42              | 85     | -1.76                               | 10.15    | -1.16                               | 9.55     | -0.56                               | 8.94     | 0.04                                | 8.34     | 0.64                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-16  | 6.62              | 30     | -3.56                               | 10.16    | -2.96                               | 9.56     | -2.36                               | 8.96     | -1.76                               | 8.36     | -1.16                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-17B | 6.96              | 20     | -3.22                               | 10.16    | -2.62                               | 9.56     | -2.02                               | 8.96     | -1.42                               | 8.36     | -0.82                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-17B | 7.20              | 30     | -2.98                               | 10.16    | -2.38                               | 9.56     | -1.78                               | 8.96     | -1.18                               | 8.35     | -0.58                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | POZ-18  | 6.70              | 0      | -3.48                               | 10.16    | -2.88                               | 9.56     | -2.28                               | 8.96     | -1.68                               | 8.36     | -1.08                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | C.GR.   | 6.40              | 0      | -3.78                               | 10.17    | -3.18                               | 9.56     | -2.58                               | 8.96     | -1.98                               | 8.36     | -1.38                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
| 3         | AZ-16   | 4.12              | 98     | -6.06                               | 10.19    | -5.46                               | 9.59     | -4.86                               | 8.98     | -4.26                               | 8.38     | -3.66                               | 7.78     | -3.06                               | 7.18     | -2.46                               | 6.57     |  |
|           | AZ-17   | 4.32              | 7      | -5.86                               | 10.19    | -5.26                               | 9.58     | -4.66                               | 8.98     | -4.06                               | 8.38     | -3.46                               | 7.78     | -2.86                               | 7.17     | -2.26                               | 6.57     |  |
|           | AZU6-1  | 6.05              | 46     | -4.13                               | 10.17    | -3.53                               | 9.57     | -2.93                               | 8.97     | -2.33                               | 8.36     | -1.73                               | 7.76     | -1.13                               | 7.16     | -0.53                               | 6.56     |  |
|           | AZU6-4  | 4.80              | 28     | -5.38                               | 10.18    | -4.78                               | 9.58     | -4.18                               | 8.98     | -3.58                               | 8.37     | -2.98                               | 7.77     | -2.38                               | 7.17     | -1.78                               | 6.57     |  |
|           | AZU6-7A | 6.84              | 11     | -3.34                               | 10.16    | -2.74                               | 9.56     | -2.14                               | 8.96     | -1.54                               | 8.36     | -0.94                               | 7.76     | -0.34                               | 7.16     | 0.26                                | 6.56     |  |
|           | AZU6-7B | 3.98              | 83     | -6.20                               | 10.19    | -5.60                               | 9.59     | -5.00                               | 8.98     | -4.40                               | 8.38     | -3.80                               | 7.78     | -3.20                               | 7.18     | -2.60                               | 6.58     |  |
|           | AZU6-8  | 4.78              | 13     | -5.40                               | 10.18    | -4.80                               | 9.58     | -4.20                               | 8.98     | -3.60                               | 8.38     | -3.00                               | 7.77     | -2.40                               | 7.17     | -1.80                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-1  | 3.78              | 11     | -6.40                               | 10.19    | -5.80                               | 9.59     | -5.20                               | 8.99     | -4.60                               | 8.38     | -4.00                               | 7.78     | -3.40                               | 7.18     | -2.80                               | 6.58     |  |
|           | AZU5-4  | 4.07              |        | -6.11                               | 10.19    | -5.51                               | 9.59     | -4.91                               | 8.98     | -4.31                               | 8.38     | -3.71                               | 7.78     | -3.11                               | 7.18     | -2.51                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-6A | 5.02              | 92     | -5.16                               | 10.18    | -4.56                               | 9.58     | -3.96                               | 8.98     | -3.36                               | 8.37     | -2.76                               | 7.77     | -2.16                               | 7.17     | -1.56                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-6B | 4.88              | 96     | -5.30                               | 10.18    | -4.70                               | 9.58     | -4.10                               | 8.98     | -3.50                               | 8.37     | -2.90                               | 7.77     | -2.30                               | 7.17     | -1.70                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-6C | 4.27              | 91     | -5.91                               | 10.19    | -5.31                               | 9.59     | -4.71                               | 8.98     | -4.11                               | 8.38     | -3.51                               | 7.78     | -2.91                               | 7.18     | -2.31                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-7A | 5.82              | 81     | -4.36                               | 10.17    | -3.76                               | 9.57     | -3.16                               | 8.97     | -2.56                               | 8.37     | -1.96                               | 7.77     | -1.36                               | 7.16     | -0.76                               | 6.56     |  |
|           | AZU5-7B | 5.47              | 58     | -4.71                               | 10.18    | -4.11                               | 9.57     | -3.51                               | 8.97     | -2.91                               | 8.37     | -2.31                               | 7.77     | -1.71                               | 7.17     | -1.11                               | 6.57     |  |
|           | AZU5-8  | 5.91              | 84     | -4.27                               | 10.17    | -3.67                               | 9.57     | -3.07                               | 8.97     | -2.47                               | 8.37     | -1.87                               | 7.76     | -1.27                               | 7.16     | -0.67                               | 6.56     |  |
|           | 2       | AZU2-1A           | 6.95   | 59                                  | -3.23    | 10.16                               | -2.63    | 9.56                                | -2.03    | 8.96                                | -1.43    | 8.36                                | -0.83    | 7.76                                |          |                                     |          |  |
|           |         | AZU2-4A           | 6.55   | 75                                  | -3.63    | 10.17                               | -3.03    | 9.56                                | -2.43    | 8.96                                | -1.83    | 8.36                                | -1.23    | 7.76                                |          |                                     |          |  |
| AZU2-4B   |         | 4.36              | 95     | -5.82                               | 10.19    | -5.22                               | 9.58     | -4.62                               | 8.98     | -4.02                               | 8.38     | -3.42                               | 7.78     |                                     |          |                                     |          |  |
| AZ-8      |         | 5.48              | 45     | -4.70                               | 10.18    | -4.10                               | 9.57     | -3.50                               | 8.97     | -2.90                               | 8.37     | -2.30                               | 7.77     |                                     |          |                                     |          |  |
| AZ-9      |         | 6.75              | 56     | -3.43                               | 10.16    | -2.83                               | 9.56     | -2.23                               | 8.96     | -1.63                               | 8.36     | -1.03                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
| AZ-10     |         | 6.02              | 61     | -4.16                               | 10.17    | -3.56                               | 9.57     | -2.96                               | 8.97     | -2.36                               | 8.36     | -1.76                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
| AZ-13     |         | 7.58              | 95     | -2.60                               | 10.15    | -2.00                               | 9.55     | -1.40                               | 8.95     | -0.80                               | 8.35     | -0.20                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
| AZ-15     |         | 5.35              | 73     | -4.83                               | 10.18    | -4.23                               | 9.57     | -3.63                               | 8.97     | -3.03                               | 8.37     | -2.43                               | 7.77     |                                     |          |                                     |          |  |
| 1         | AZU1-1A | 6.37              | 12     | -3.81                               | 10.17    | -3.21                               | 9.56     | -2.61                               | 8.96     | -2.01                               | 8.36     | -1.41                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU1-1B | 6.39              |        | -3.79                               | 10.17    | -3.19                               | 9.56     | -2.59                               | 8.96     | -1.99                               | 8.36     | -1.39                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-1A   | 9.03              | 89     | -1.15                               | 10.14    | -0.55                               | 9.54     | 0.05                                | 8.94     | 0.65                                | 8.34     | 1.25                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-1B   | 9.26              |        | -0.92                               | 10.14    | -0.32                               | 9.54     | 0.28                                | 8.94     | 0.88                                | 8.34     | 1.48                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-1C   | 9.24              | 90     | -0.94                               | 10.14    | -0.34                               | 9.54     | 0.26                                | 8.94     | 0.86                                | 8.34     | 1.46                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-2    | 10.22             | 82     | 0.04                                | 10.13    | 0.64                                | 9.53     | 1.24                                | 8.93     | 1.84                                | 8.33     | 2.44                                | 7.73     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-3    | 10.78             | 96     | 0.60                                | 10.12    | 1.20                                | 9.52     | 1.80                                | 8.92     | 2.40                                | 8.33     | 3.00                                | 7.73     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-4A   | 8.79              | 57     | -1.39                               | 10.14    | -0.79                               | 9.54     | -0.19                               | 8.94     | 0.41                                | 8.34     | 1.01                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-4B   | 10.06             | 83     | -0.12                               | 10.13    | 0.48                                | 9.53     | 1.08                                | 8.93     | 1.68                                | 8.33     | 2.28                                | 7.73     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-5    | 8.53              | 50     | -1.65                               | 10.15    | -1.05                               | 9.54     | -0.45                               | 8.94     | 0.15                                | 8.34     | 0.75                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-6A   | 5.59              | 53     | -4.59                               | 10.17    | -3.99                               | 9.57     | -3.39                               | 8.97     | -2.79                               | 8.37     | -2.19                               | 7.77     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZ-6B   | 3.96              | 43     | -6.22                               | 10.19    | -5.62                               | 9.59     | -5.02                               | 8.98     | -4.42                               | 8.38     | -3.82                               | 7.78     |                                     |          |                                     |          |  |
| MERENDERO | AZU-1   | 9.47              | 44     | -0.71                               | 10.14    | -0.11                               | 9.54     | 0.49                                | 8.94     | 1.09                                | 8.34     | 1.69                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-2A  | 14.32             | 64     | 4.14                                | 10.09    | 4.74                                | 9.49     | 5.34                                | 8.89     | 5.94                                | 8.30     | 6.54                                | 7.70     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-2B  | 10.20             | 89     | 0.02                                | 10.13    | 0.62                                | 9.53     | 1.22                                | 8.93     | 1.82                                | 8.33     | 2.42                                | 7.73     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-3   | 8.51              | 86     | -1.67                               | 10.15    | -1.07                               | 9.54     | -0.47                               | 8.94     | 0.13                                | 8.34     | 0.73                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-4   | 7.97              | 12     | -2.21                               | 10.15    | -1.61                               | 9.55     | -1.01                               | 8.95     | -0.41                               | 8.35     | 0.19                                | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-6A  | 8.66              | 12     | -1.52                               | 10.14    | -0.92                               | 9.54     | -0.32                               | 8.94     | 0.28                                | 8.34     | 0.88                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-6B  | 11.92             | 84     | 1.74                                | 10.11    | 2.34                                | 9.51     | 2.94                                | 8.91     | 3.54                                | 8.32     | 4.14                                | 7.72     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | AZU-8   | 5.27              | 4      | -4.91                               | 10.18    | -4.31                               | 9.58     | -3.71                               | 8.97     | -3.11                               | 8.37     | -2.51                               | 7.77     |                                     |          |                                     |          |  |
| PRESILLA  | PRE-1   | 9.67              | 100    | -0.51                               | 10.13    | 0.09                                | 9.53     | 0.69                                | 8.93     | 1.29                                | 8.33     | 1.89                                | 7.74     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-2A  | 8.04              | 90     | -2.14                               | 10.15    | -1.54                               | 9.55     | -0.94                               | 8.95     | -0.34                               | 8.35     | 0.26                                | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-2B  | 7.12              | 40     | -3.06                               | 10.16    | -2.46                               | 9.56     | -1.86                               | 8.96     | -1.26                               | 8.36     | -0.66                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-3A  | 7.19              | 90     | -2.99                               | 10.16    | -2.39                               | 9.56     | -1.79                               | 8.96     | -1.19                               | 8.35     | -0.59                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-3B  | 6.70              | 75     | -3.48                               | 10.16    | -2.88                               | 9.56     | -2.28                               | 8.96     | -1.68                               | 8.36     | -1.08                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-4A  | 7.21              | 95     | -2.97                               | 10.16    | -2.37                               | 9.56     | -1.77                               | 8.96     | -1.17                               | 8.35     | -0.57                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-4B  | 7.01              | 90     | -3.17                               | 10.16    | -2.57                               | 9.56     | -1.97                               | 8.96     | -1.37                               | 8.36     | -0.77                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-5   | 7.19              | 90     | -2.99                               | 10.16    | -2.39                               | 9.56     | -1.79                               | 8.96     | -1.19                               | 8.36     | -0.59                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-6   | 6.93              | 75     | -3.25                               | 10.16    | -2.65                               | 9.56     | -2.05                               | 8.96     | -1.45                               | 8.36     | -0.85                               | 7.76     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-7   | 7.26              | 95     | -2.92                               | 10.16    | -2.32                               | 9.56     | -1.72                               | 8.96     | -1.12                               | 8.35     | -0.52                               | 7.75     |                                     |          |                                     |          |  |
|           | PRE-9   | 7.62              | 100    | -2.56                               | 10.15    | -1.96                               | 9.55     | -1.36                               | 8.95     |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |  |

| AFLORAM. | MUESTRA | δ <sup>13</sup> C | %Arag. | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-2.0) | Δ (-2.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-3.0) | Δ (-3.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-4.0) | Δ (-4.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-5.0) | Δ (-5.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-6.0) | Δ (-6.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-2.0) | Δ (-2.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-3.0) | Δ (-3.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-4.0) | Δ (-4.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-5.0) | Δ (-5.0) | <sup>13</sup> C <sub>1</sub> (-6.0) | Δ (-6.0) |      |
|----------|---------|-------------------|--------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|------|
|          |         |                   |        | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      | (‰V-PDB)                            | (‰)      |      |
| EL POZO  | POZ-1A  | 8.27              | 90     | -3.66                               | 11.90    | -3.01                               | 11.25    | -2.36                               | 10.60    | -1.71                               | 9.95     | -1.06                               | 9.30     | -0.03                               | 9.03     | 0.53                                | 8.46     | 1.08                                | 7.91     | 1.61                                | 7.39     | 2.12                                | 6.87     |      |
|          | POZ-1B  | 8.99              | 95     | -2.94                               | 11.89    | -2.29                               | 11.24    | -1.64                               | 10.59    | -0.99                               | 9.94     | -0.34                               | 9.29     | -0.04                               | 9.03     | 0.53                                | 8.46     | 1.07                                | 7.91     | 1.60                                | 7.39     | 2.11                                | 6.87     |      |
|          | POZ-2A  | 9.08              | 100    | -2.85                               | 11.89    | -2.20                               | 11.24    | -1.55                               | 10.59    | -0.90                               | 9.94     | -0.25                               | 9.29     | -0.04                               | 9.03     | 0.52                                | 8.46     | 1.07                                | 7.91     | 1.60                                | 7.39     | 2.11                                | 6.87     |      |
|          | POZ-2B  | 9.61              | 95     | -2.32                               | 11.89    | -1.67                               | 11.24    | -1.02                               | 10.58    | -0.37                               | 9.93     | 0.28                                | 9.28     | -0.05                               | 9.03     | 0.52                                | 8.46     | 1.07                                | 7.91     | 1.60                                | 7.39     | 2.11                                | 6.87     |      |
|          | POZ-3   | 12.97             | 80     | 1.04                                | 11.85    | 1.69                                | 11.20    | 2.34                                | 10.55    | 2.99                                | 9.90     | 3.64                                | 9.25     | -0.08                               | 9.03     | 0.49                                | 8.46     | 1.04                                | 7.91     | 1.57                                | 7.39     | 2.08                                | 6.87     |      |
|          | POZ-6A  | 6.80              | 40     | -4.13                               | 10.16    | -2.78                               | 9.56     | -2.18                               | 8.96     | -1.58                               | 8.36     | -0.98                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | POZ-6B  | 7.80              | 90     | -4.13                               | 11.91    | -3.48                               | 11.26    | -2.83                               | 10.60    | -2.18                               | 9.95     | -1.53                               | 9.30     | -0.03                               | 9.03     | 0.54                                | 8.46     | 1.08                                | 7.91     | 1.61                                | 7.39     | 2.12                                | 6.87     |      |
|          | POZ-7A  | 6.92              | 35     | -3.26                               | 10.16    | -2.66                               | 9.56     | -2.06                               | 8.96     | -1.46                               | 8.36     | -0.86                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.54                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | POZ-10A | 8.56              | 80     | -3.87                               | 11.90    | -2.72                               | 11.25    | -2.07                               | 10.60    | -1.42                               | 9.94     | -0.77                               | 9.29     | -0.04                               | 9.03     | 0.53                                | 8.46     | 1.08                                | 7.91     | 1.61                                | 7.39     | 2.12                                | 6.87     |      |
|          | POZ-10B | 9.81              | 90     | -2.12                               | 11.88    | -1.47                               | 11.23    | -0.82                               | 10.58    | -0.17                               | 9.93     | 0.48                                | 9.28     | -0.05                               | 9.03     | 0.52                                | 8.46     | 1.07                                | 7.91     | 1.59                                | 7.39     | 2.11                                | 6.87     |      |
|          | POZ-11  | 8.81              | 80     | -3.12                               | 11.90    | -2.47                               | 11.24    | -1.82                               | 10.59    | -1.17                               | 9.94     | -0.52                               | 9.29     | -0.04                               | 9.03     | 0.53                                | 8.46     | 1.07                                | 7.91     | 1.60                                | 7.39     | 2.12                                | 6.87     |      |
|          | POZ-12  | 8.42              | 85     | -3.51                               | 11.90    | -2.86                               | 11.25    | -2.21                               | 10.60    | -1.56                               | 9.95     | -0.91                               | 9.30     | -0.04                               | 9.03     | 0.53                                | 8.46     | 1.08                                | 7.91     | 1.61                                | 7.39     | 2.12                                | 6.87     |      |
|          | POZ-16  | 6.56              | 30     | -3.56                               | 10.16    | -2.96                               | 9.56     | -2.36                               | 8.96     | -1.76                               | 8.36     | -1.16                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | POZ-17B | 6.96              | 20     | -3.22                               | 10.16    | -2.62                               | 9.56     | -2.02                               | 8.96     | -1.42                               | 8.36     | -0.82                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.54                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | POZ-17B | 7.20              | 30     | -2.98                               | 10.16    | -2.38                               | 9.56     | -1.78                               | 8.96     | -1.18                               | 8.35     | -0.58                               | 7.75     | -0.02                               | 9.03     | 0.54                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | POZ-18  | 6.70              | 0      | -3.48                               | 10.16    | -2.88                               | 9.56     | -2.28                               | 8.96     | -1.68                               | 8.36     | -1.08                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | CGR     | 6.40              | 0      | -3.78                               | 10.17    | -3.18                               | 9.56     | -2.58                               | 8.96     | -1.98                               | 8.36     | -1.38                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.14                                | 6.87     |      |
| 3        | AZ-16   | 4.12              | 98     | -7.81                               | 11.95    | -7.16                               | 11.30    | -6.51                               | 10.64    | -5.86                               | 9.99     | -5.21                               | 9.34     | 0.00                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.12                                | 7.91     | 1.65                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZ-17   | 4.32              | 7      | -5.86                               | 10.19    | -5.26                               | 9.58     | -4.66                               | 8.98     | -4.06                               | 8.38     | -3.46                               | 7.78     | 0.00                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZU6-1  | 6.05              | 46     | -4.13                               | 10.17    | -3.53                               | 9.57     | -2.93                               | 8.97     | -2.33                               | 8.36     | -1.73                               | 7.76     | -0.01                               | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.14                                | 6.87     |      |
|          | AZU6-4  | 4.80              | 28     | -5.38                               | 10.18    | -4.78                               | 9.58     | -4.18                               | 8.98     | -3.58                               | 8.37     | -2.98                               | 7.77     | 0.00                                | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
|          | AZU6-7A | 6.94              | 11     | -3.34                               | 10.16    | -2.74                               | 9.56     | -2.14                               | 8.96     | -1.54                               | 8.36     | -0.94                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
|          | AZU6-7B | 3.98              | 83     | -7.95                               | 11.95    | -7.30                               | 11.30    | -6.65                               | 10.64    | -6.00                               | 9.99     | -5.35                               | 9.34     | 0.01                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.12                                | 7.91     | 1.65                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZU6-8  | 4.78              | 13     | -5.40                               | 10.18    | -4.80                               | 9.58     | -4.20                               | 8.98     | -3.60                               | 8.38     | -3.00                               | 7.77     | 0.00                                | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-1  | 3.78              | 11     | -6.40                               | 10.19    | -5.80                               | 9.59     | -5.20                               | 8.99     | -4.60                               | 8.38     | -4.00                               | 7.78     | 0.01                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.12                                | 7.91     | 1.65                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-4  | 4.07              |        | -6.11                               | 10.19    | -5.51                               | 9.59     | -4.91                               | 8.98     | -4.31                               | 8.38     | -3.71                               | 7.78     | 0.00                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.12                                | 7.91     | 1.65                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-6A | 5.02              | 92     | -6.91                               | 11.94    | -6.26                               | 11.29    | -5.61                               | 10.63    | -4.96                               | 9.98     | -4.31                               | 9.33     | 0.00                                | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-6B | 4.88              | 96     | -7.05                               | 11.94    | -6.40                               | 11.29    | -5.75                               | 10.63    | -5.10                               | 9.98     | -4.45                               | 9.33     | 0.00                                | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-6C | 4.27              | 91     | -7.66                               | 11.95    | -7.01                               | 11.30    | -6.36                               | 10.64    | -5.71                               | 9.99     | -5.06                               | 9.33     | -0.02                               | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.12                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-7A | 5.82              | 81     | -6.11                               | 11.93    | -5.46                               | 11.28    | -4.81                               | 10.62    | -4.16                               | 9.97     | -3.51                               | 9.32     | -0.01                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.14                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-7B | 5.47              | 58     | -4.71                               | 10.18    | -4.11                               | 9.57     | -3.51                               | 8.97     | -2.91                               | 8.37     | -2.31                               | 7.77     | -0.01                               | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
|          | AZU5-8  | 5.91              | 84     | -6.02                               | 11.93    | -5.37                               | 11.28    | -4.72                               | 10.62    | -4.07                               | 9.97     | -3.42                               | 9.32     | -0.01                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.14                                | 6.87     |      |
|          | 2       | AZU2-1A           | 6.95   | 59                                  | -3.23    | 10.16                               | -2.63    | 9.56                                | -2.03    | 8.96                                | -1.43    | 8.36                                | -0.83    | 7.76                                | -0.02    | 9.03                                | 0.54     | 8.46                                | 1.09     | 7.91                                | 1.62     | 7.39                                | 2.13     | 6.87 |
|          |         | AZU2-4A           | 6.55   | 75                                  | -3.63    | 10.17                               | -3.03    | 9.56                                | -2.43    | 8.96                                | -1.83    | 8.36                                | -1.23    | 7.76                                | -0.02    | 9.03                                | 0.55     | 8.46                                | 1.09     | 7.91                                | 1.62     | 7.39                                | 2.14     | 6.87 |
| AZU2-4B  |         | 4.36              | 95     | -7.57                               | 11.95    | -6.92                               | 11.29    | -6.27                               | 10.64    | -5.62                               | 9.99     | -4.97                               | 9.33     | 0.00                                | 9.03     | 0.57                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.64                                | 7.39     | 2.16                                | 6.87     |      |
| AZ-8     |         | 5.48              | 45     | -4.70                               | 10.18    | -4.10                               | 9.57     | -3.50                               | 8.97     | -2.90                               | 8.37     | -2.30                               | 7.77     | -0.01                               | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
| AZ-9     |         | 6.75              | 36     | -3.43                               | 10.16    | -2.83                               | 9.56     | -2.23                               | 8.96     | -1.63                               | 8.36     | -1.03                               | 7.76     | -0.02                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.62                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
| AZ-10    |         | 6.02              | 61     | -4.16                               | 10.17    | -3.56                               | 9.57     | -2.96                               | 8.97     | -2.36                               | 8.36     | -1.76                               | 7.76     | -0.01                               | 9.03     | 0.55                                | 8.46     | 1.10                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.14                                | 6.87     |      |
| AZ-13    |         | 7.58              | 95     | -4.35                               | 11.91    | -3.70                               | 11.26    | -3.05                               | 10.61    | -2.40                               | 9.95     | -1.75                               | 9.30     | -0.03                               | 9.03     | 0.54                                | 8.46     | 1.09                                | 7.91     | 1.61                                | 7.39     | 2.13                                | 6.87     |      |
| AZ-15    |         | 5.35              | 73     | -4.83                               | 10.18    | -4.23                               | 9.57     | -3.63                               | 8.97     | -3.03                               | 8.37     | -2.43                               | 7.77     | -0.01                               | 9.03     | 0.56                                | 8.46     | 1.11                                | 7.91     | 1.63                                | 7.39     | 2.15                                | 6.87     |      |
| 1        |         | AZU1-1A           | 6.37   | 12                                  | -6.37    | 10.17                               | -3.21    | 9.56                                | -2.61    | 8.96                                | -2.01    | 8.36                                | -1.41    | 7.76                                | -0.02    | 9.03                                | 0.55     | 8.46                                | 1.10     | 7.91                                | 1.63     | 7.39                                | 2.14     | 6.87 |
|          |         | AZU1-1B           | 6.39   |                                     | -3.79    | 10.17                               | -3.19    | 9.56                                | -2.59    | 8.96                                | -1.99    | 8.36                                | -1.39    | 7.76                                | -0.02    | 9.03                                | 0.55     | 8.46                                | 1.10     | 7.91                                | 1.63     | 7.39                                | 2.14     | 6.87 |
|          |         | AZ-1A             | 9.03   | 89                                  | -2.90    | 11.89                               | -2.25    | 11.24                               | -1.60    | 10.59                               | -0.95    | 9.94                                | -0.30    | 9.29                                | -0.04    | 9.03                                | 0.53     | 8.46                                | 1.07     | 7.91                                | 1.60     | 7.39                                | 2.11     | 6.87 |
|          |         | AZ-18             | 9.26   |                                     | -0.92    | 10.14                               | -0.32    | 9.54                                | 0.28     | 8.94                                | 0.88     | 8.34                                | 1.48     | 7.74                                | -0.04    | 9.03                                | 0.52     | 8.46                                | 1.07     | 7.91                                | 1.60     | 7.39                                | 2.11     | 6.87 |
|          |         | AZ-1C             | 9.24   | 90                                  | -2.69    | 11.89                               | -2.04    | 11.24                               | -1.39    | 10.59                               | -0.74    | 9.94                                | -0.09    | 9.29                                | -0.04    | 9.03                                | 0.52     | 8.46                                | 1.07     | 7.91                                | 1.60     | 7.39                                | 2.11     | 6.87 |
|          |         | AZ-2              | 10.22  | 82                                  | 0.04     | 10.13                               | 0.64     | 9.53                                | 1.24     | 8.93                                | 1.84     | 8.33                                | 2.44     | 7.73                                | -0.05    | 9.03                                | 0.51     | 8.46                                | 1.06     | 7.91                                | 1.59     | 7.39                                | 2.10     | 6.87 |
|          |         | AZ-3              | 10.78  | 96                                  | -1.15    | 11.87                               | -0.50    | 11.22                               | 0.15     | 10.57                               | 0.80     | 9.92                                | 1.45     | 9.27                                | -0.06    | 9.03                                | 0.51     | 8.46                                | 1.06     | 7.91                                | 1.59     | 7.39                                | 2.10     | 6.87 |
|          |         | AZ-4A             | 8.79   | 57                                  | -1.39    | 10.14                               | -0.79    | 9.54                                | -0.19    | 8.94                                | 0.41     | 8.34                                | 1.01     | 7.74                                | -0.04    | 9.03                                | 0.53     | 8.46                                | 1.07     | 7.91                                | 1.60     | 7.39                                | 2.12     | 6.87 |
|          |         | AZ-4B             | 10.06  | 83                                  | -1.87    | 11.88                               | -1.22    | 11.23                               | -0.57    | 10.58                               | 0.08     | 9.93                                | 0.73     | 9.28                                | -0.05    | 9.03                                | 0.52     | 8.46                                | 1.06     | 7.91                                | 1.59     | 7.39                                | 2.10     | 6.87 |
|          | AZ-5    | 8.53              | 50     |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |                                     |          |      |

ANEXO 2:  
PORTADAS DE LOS PRINCIPALES  
ARTÍCULOS PUBLICADOS DURANTE LA  
TESIS DOCTORAL





Contents lists available at ScienceDirect

Sedimentary Geology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sedgeo](http://www.elsevier.com/locate/sedgeo)

# The Azuaje travertine: an example of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain

A. Rodríguez-Berriguete <sup>a,\*</sup>, A.M. Alonso-Zarza <sup>ab</sup>, M.C. Cabrera <sup>c</sup>, A. Rodríguez-González <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Dept. Petrólogía y Geopalmología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, José Antonio Novillo 2, 28002 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Geociencias (IGIO-UCM), José Antonio Novillo 2, 28002 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Dept. Física GEMOC, Campus de Tafira, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35017 Las Palmas de Gran Canaria, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 26 April 2011

Received in revised form 17 July 2011

Accepted 20 July 2011

Available online 1 August 2011

### Keywords:

Aragonite

Travertine

Aragonite

Volcanic settings

CO<sub>2</sub> degassing

Canary Islands

Perched systems

## ABSTRACT

The Azuaje travertine in the north of Gran Canaria Island crops out in the Azuaje Gorge, which is incised into Miocene volcanic basaltic of the Roque Nublo Formation. This travertine is interesting because of the scarcity of travertines in the Canary Islands and its close relationship with recent volcanic events. Part of the travertine overlies a lava flow dated at 3620 ± 40 years BP. The travertine is composed mainly of aragonite in both perched systems on the gorge walls and in gorge bottom deposits parallel to the present stream. Perched systems include deposits from the feeder conduits within the Roque Nublo Formation that spilled out through waterfalls and overhangs. The gorge (valley) bottom system includes barrier and pool deposits. The main laminated beds are composed mostly of large fibrous aragonite crystals, while there are also common micritic and porous microlitic. Globules, rounded grains, rounded lobules and rafts are present in many of the deposits. Detailed study of the microlites shows the presence of sparsely distributed biogenic features. The  $\delta^{13}\text{C}$  values are between +4.0 and +11.0‰, and the  $\delta^{18}\text{O}$  values range between −11.0 and −2.0‰ V-PDB. These  $\delta^{13}\text{C}$  values lie within the range of those of thermogenic travertine fed by thermal waters that cooled downstream, as indicated by the increase of the carbon and oxygen isotope values in that direction. The common occurrence of fibrous radial fabrics is interpreted to be due to disequilibrium conditions during aragonite precipitation. Disequilibrium was likely caused by rapid CO<sub>2</sub> degassing of the thermal waters due to a rapid increase in the degree of aragonite saturation. Thus, the morphology of the aragonite crystals and the isotopic composition indicate that the formation of the Azuaje travertine was mostly due to abiogenic processes induced by rapid degassing of thermal waters, linked to the presence of a recent lava flow within the Gorge. In short, the Azuaje travertine shows the important role of volcanic activity in travertine deposition, in the beds distribution as well as in the geochemical signature of the deposits, and so can be used as a recent analogue for ancient travertine deposits in volcanic settings.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Calcareous spring deposits are found in many geological settings, such as the very ancient Palaeoproterozoic rift basins of the Precambrian Gneiss Belt of the Kola Peninsula, Russia (Melchior and Fialick, 2001), active rift systems such as the Kenya Rift Valley (Nemat and Jones, 1987), volcanic areas in Iceland (Pentecost, 2002) or in the local fault systems where groundwater discharges at the surface (Skoč et al., 2006). The criteria used to classify spring deposits include: fabric, geochemistry, morphology, biotic content, water temperature or source of the CO<sub>2</sub>, which has given rise to an extensive literature with a variety of terms that are very commonly confusing (Ford and Pedley, 1996; Pentecost, 2002; Gendron and Capotassi, 2003). At present there are two main classification criteria: temperature

and type of water. If temperature is used as the main criterion, “*tafar*” are defined as a product of CaCO<sub>3</sub> precipitation under cool water conditions (nearly ambient temperatures), and therefore contain a variety of biogenic components such as microphytes and macrophytes, invertebrates and bacteria. The term “*travertine*”, in contrast, is used for hard crystalline deposits lacking microphytes or invertebrates that formed mainly from hydrothermal waters (Ford and Pedley, 1996; Pedley et al., 2001). If the source of CO<sub>2</sub> dissolved in the water is used as the main criterion, the term “*thermogenic tafor and travertine*” refers to deposits formed in CO<sub>2</sub>-rich waters coming from the soil and groundwater, whereas the term “*thermogenic travertine*” is used for deposits in which the water came from the interaction of hot rock with CO<sub>2</sub> rich fluids at depth (Pentecost, 1993; Vilei and Pentecost, 2007).

The mineralogy of calcareous spring deposits is either calcite or aragonite, or both (Jones and Nemat, 2010). Only exceptionally in Precambrian rocks is dolomite found as a primary mineral of travertines (Melchior and Fialick, 2001). The relatively poor mineralogical variety is accompanied by a huge variety in fabric and microfabric, ranging from micritic to coarsely crystalline and from hard and dense to very

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [aberriguete@ccp.urv.es](mailto:aberriguete@ccp.urv.es) (A. Rodríguez-Berriguete), [amalon@geociencias.ucm.es](mailto:amalon@geociencias.ucm.es) (A.M. Alonso-Zarza), [mcabrera@física.upg.es](mailto:mcabrera@física.upg.es) (M.C. Cabrera), [arodrig@física.upg.es](mailto:arodrig@física.upg.es) (A. Rodríguez-González).

[illegible]

Kiparski  
 Co-Inventor, *patent pending*  
 Transvision Berlin  
 Canyon Institute  
 Kollmeyer  
 Kollmeyer  
 Kollmeyer

[illegible][illegible]

<https://doi.org/10.1016/j.jad.2019.05.025>



Can others be helped, even before we get the answers?

## Sedimentary Geology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/edges](http://www.elsevier.com/locate/edges)



Variations of fluvial tufa sub-environments in a tectonically active basin,  
Pleistocene Teruel Basin, NE Spain



Jon Camuena<sup>a,\*</sup>, Ana M. Alonso-Zarza<sup>bc</sup>, Álvaro Rodríguez-Bertriquete<sup>bc</sup>, Alfonso Meléndez<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Department of Statistics and Probability, Faculty of Science, University of Toronto, 2800 Miessner Ave. 1M0S2 Canada. E-mail: [shirley@math.utoronto.ca](mailto:shirley@math.utoronto.ca)

<sup>b</sup> Department of Biogeochemistry/geochemistry, Faculty of Geosciences, University Complutense Madrid, José Antonio Novais, 123, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup> Institute of Geodesy, ITM-EGG, and Astoria House 12 St. 230-10 Medical Street

<sup>d</sup> Department of North Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Chiba 305-8572, Japan

## ARTICLE INFO

10/10/2019

Received 20 July 2003; accepted 15 September 2003

Received for review 11 June 2015  
Received for revised 18 September 2015

Anderson, J. 2003. *Geography*. Boston: Little, Brown.

Available online 16 November 2014

1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 26

100

[illegible]

100

[Return to Table of Contents](#)

100

## ABSTRACT

The Pleistocene Turbidity-fluvial deposit occurs in the eastern active margin of the Tensar Basin. It developed in the early stages of opening of the basin and at present is dissected to the Allamakee River. The preserved deposits show that the fluvial system consisted in these different sub-environments including: Upper Tensara, Ponds and Cascades. The main facies are laminar to siltstone, phytohercetic sandstone, laminar to bryophyte, pebbled and laminar sandstone, mudstone and detrital (conglomerate and slope-breccia) facies. These facies are arranged in these different sequence type, all of them showing a lower detrital term followed by pond and, in cases, cascade deposits. The microfacies analysis reveal that both biotic and abiotic process performed an important role in the deposition within the river. Isotopic analyses ( $\delta^{13}\text{C}$  from -15.5‰ to -17.0‰ VPDB and  $\delta^{15}\text{N}$  from -7.4‰ to -13.7‰ VPDB) are indicative of marine water within a hydrologically open system. The carbonate interbedded rocks, together with a semi-arid to sub-humid climate favor carbonate accumulation within the river.

Our results point out that the location, morphology and sedimentary sequences of the Torrijada fluvial system had an important tectonic control. The situation of the main and secondary faults controlled the paleomorphology of a river floor. Thus, escarpes are found in areas of important steep faults, whereas the spaces between faults were occupied by fluviatile/lacustrine areas. In addition, the development of the different sedimentary sequences was also a reflection of movements of these faults. In short, our study may confirm that tectonism is an important control on basin development.

© 2019, Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

Tufas are freshwater carbonates which contain remains of micro- and macrophytes that have been coated and/or impregnated by carbonate (Ford and Pedley, 1996; Arman et al., 2010). Unlike their thermogenic marine counterparts which are mostly fed by deep hydrothermal waters (Pentecost, 2005), tufas are mainly fed by meteoric waters (Pentecost and Viles, 1994; Ford and Pedley, 1996; Gaudin and Caporaso, 2008). Fluvial tufas have been the aim of a variety of sedimentological, geomorphological, hydrological or biological studies (Ordóñez and García-de-la-Casa, 1983; Pedley, 2009). These carbonate deposits are related with rivers currently active in both water circulation and carbonate deposition in valleys (Péla et al., 2000; Pedley et al., 2003; Lucón et al., 2011). They have a great potential as paleoenvironmental archives, especially as paleoclimatic indicators (Andrews et al., 2000; Andrews, 2006), as tufa formation is favored during warm and humid interglacial periods in which water availability

higher (Capezzuoli et al., 2011a; Pazzaglia et al., 2013). In many cases, continuous tuffa formation in Quaternary fluvial systems is linked with periods/basins of tectonic quiescence, with no significant changes in morphology except those related with the encroachment of the fluvial system. However, various studies have pointed out the close relationship of riverbanks with active faults, especially in extensional settings (Barnes et al., 1978; Hancock et al., 1990). This is because: 1) faults and fractures are efficient conduits for fluid migration (Hancock et al., 1990; Ordoñez et al., 2013; Ordoñez et al., 2014), 2) fault activity can increase water velocity and so favor mechanical water outgassing, triggering caliche precipitation (Ordoñez and García-del-Río, 1983; Peña et al., 2000) and 3) the topographic expression of tectonic movements in the surface can create favorable morphologies for tuffa deposition. The result is that a number of wave-tine occurrences are situated in the nearby of active fault systems, mostly in the hanging walls of extensional basins (Mull-Wood, 1998; Hancock et al., 1990). This association is not as commonly described for tufes, although they also can be used as evidence of recent tectonic activity and if dated they can inform precisely of the timing of the neotectonic events (Peña et al., 2000; Pazzaglia et al., 2013).

\* Corresponding author. Tel.: +34 932701000.  
E-mail address: [lcarreras@mat.ub.edu](mailto:lcarreras@mat.ub.edu) (L. Carreras).



Contents lists available at ScienceDirect

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/palaeo](http://www.elsevier.com/locate/palaeo)

## The role of climate and aeolian dust input in calcrete formation in volcanic islands (Lanzarote and Fuerteventura, Spain)



Pedro Huerta <sup>a,\*</sup>, Álvaro Rodríguez-Berriguete <sup>b,c</sup>, Rebeca Martín-García <sup>b</sup>, Andrea Martín-Pérez <sup>d</sup>,  
Ángel La Iglesia Fernández <sup>c</sup>, Ana María Alonso-Zarza <sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Geología, Facultad Politécnica Superior de Añiva, Universidad de Salamanca, Avda. Hernán Cortés, 50, 01003 Añiva, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Petrología y Geodinámica, Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Instituto de Geodinámica, IGEO (CSIC, UCM), C/José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid, Spain

<sup>d</sup> Institute of Palaeontology ZRC SAZB, Novakij 2, SI-10000 Ljubljana, Slovenia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 June 2014

Received in revised form 30 September 2014

Accepted 5 October 2014

Available online xxxx

#### Keywords:

Calcrete

Canary Islands

Geochemistry

Strontium

Vegetation

### ABSTRACT

Calcretes, unwidely described in non-marine settings with carbonates in their catchment, or vicinity areas, but in volcanic islands without carbonates in their substrate, calcretes are not very common. In Lanzarote and Fuerteventura Canary Islands, characterized by impressive volcanic landscapes, these secondary carbonate rocks are rare except for some recent marine and aeolian deposits. In these settings, very well-developed calcretes cover large areas of the present landscape. The source of calcium required for their formation with sea calcrete has not been discussed in much detail till now, although its role is critical to an understanding of the climatic conditions in which calcium was transported and fixed and of the calcrete formation processes. The petrological and geochemical studies ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , major, trace and REE) carried out in this paper do confirm the important role of aeolian dust input in the formation of these calcretes. Canarian calcretes were mainly generated by pedogenic processes and are composed of various irregular carbonate lenses interbedded with fine clastic deposits. Our study indicates that these interbeddings were the result of several steps in which, during dry periods, aeolian dust deposition alternated with leaching and calcite precipitation during wetter periods when plants, insects and bacteria played an important role in carbonate precipitation. The  $\delta^{18}\text{O}$  (–2.70 to +2.22‰ VPDB) and  $\delta^{13}\text{C}$  (–8.21 to +0.24‰ VPDB) values indicate that calcretes were formed by pedogenic processes. Comparison of calculated  $\delta^{18}\text{O}$  values for the Canary calcrete with continental mid-latitude calcrete values reflects the more homogeneous temperature regimes of calcrete formation in island (oceanic) settings. Calculated  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (0.708257 to 0.708281) show strong affinity with those obtained in aeolian carbonate dust and marine deposits, and are relatively different from those obtained in basalt, REE, major and trace element concentrations show that Ca-bearing minerals from volcanic host rock contributed little to calcrete formation and most of the calcium was supplied by aeolian deposits such as the aeolian dust coming from the Sahara and Sahel or sand dunes.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Pedogenic calcrete is terrestrial carbonate material whose formation, within a soil profile, results from the introduction of mostly vadose carbonate into soils, rocks or sediments (Goudie, 1973; Warr, 1980). Biogenic and non-biogenic mechanisms of calcium precipitation within calcretes have been widely discussed. In most cases it seems that semi-arid climates favoured calcrete formation (Wright, 2007; Alonso-Zarza and Wright, 2010). However, the formation of thick calcrete profiles requires long periods of time under which, climate and soil organisms

may have varied (Wright, 2007). These variations, recorded in calcrete features, make calcretes an important palaeoenvironmental archive. Most of the palaeoenvironmental information extracted from calcretes is contained in their macro- and micro-morphological features, their biological content or their carbon and oxygen isotope signatures (Tanner, 2010). Weathering of parent rocks, local inputs from nearby calcareous deposits, the biota, aeolian dust or sea spray in coastal areas have been considered as the main sources of Ca (Goudie, 1983; Cogo and Chadwick, 1999; Callot et al., 2004). The strong chemical affinity of Sr and Ca makes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio a good tracer for Ca provenance (Dart et al., 2007). Several studies using that ratio have shown that in most cases the contribution of Ca from weathering of the host rock seems to be very limited in comparison with the contribution of Ca from aeolian dust or atmospheric input (Chiquet et al., 1999), even in the presence of nearby calcareous formations (Hamidi et al., 2001). Determining the provenance of Ca may provide information on the

\* Corresponding author. Tel.: +34 923212500.

E-mail addresses: [phuerta@usal.es](mailto:phuerta@usal.es) (P. Huerta), [arodriguez@usal.es](mailto:arodriguez@usal.es) (Á. Rodríguez-Berriguete), [rmarting@usal.es](mailto:rmarting@usal.es) (R. Martín-García), [andrea.martin@usal.es](mailto:andrea.martin@usal.es) (A. Martín-Pérez), [laiglesia@usal.es](mailto:laiglesia@usal.es) (Á. La Iglesia Fernández), [alonso@usal.es](mailto:alonso@usal.es) (A.M. Alonso-Zarza).



Contents lists available at ScienceDirect

Sedimentary Geology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sedgeo](http://www.elsevier.com/locate/sedgeo)



## Chabazite and dolomite formation in a dolocrete profile: An example of a complex alkaline paragenesis in Lanzarote, Canary Islands



Ana M. Alonso-Zarza<sup>a,b,\*</sup>, Leticia Bustamante<sup>a</sup>, Pedro Huerta<sup>c</sup>,  
Álvaro Rodríguez-Berriguete<sup>a,b</sup>, María José Huertas<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Petrología y Geodinámica, Rec. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais, 1, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC/UCM), C/ José Antonio Novais, 2, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Geología, Escuela Politécnica Superior de Ávila, Universidad de Salamanca, Avda/ Reyes Católicos, 54 05003 Ávila, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 January 2016

Received in revised form 27 February 2016

Accepted 29 February 2016

Available online 10 March 2016

Editor: Dr. B. Jovan

#### Keywords:

Dolocrete

Zonedite

Crustacean

Pedogenic

Basalt

Canary Islands

### ABSTRACT

This paper studies the weathering and soil formation processes operating on detrital sediments containing alkaline volcanic rock fragments of the Miral or del Río dolomite profile. The profile consists of a lower horizon of non-ventilated weathered basalt, an intermediate red sandy cruston or horizon with irregular carbonate layers and a topmost horizon of amalgamated carbonate layers with nodules. Formation occurred in arid to semi-arid climates, giving place to a complex mineralogical association, including Mg-carbonates and chabazite, rarely described in dolomite profiles. Initial/early weathering processes occur in the basalt and in directly overlying detrital sediments, producing (Stage 1) nodules and dolomitization. Dominant phreatic (Stage 2) conditions allowed precipitation of frame-cored dolomite and chabazite filling porosity. In Stages 3 and 4, mostly pedogenic, biogenic processes played an important role in dolomite and calcite accumulation in the profile. Overall evolution of the profile and its mineralogical association involved initial processes dominated by alteration of host rock, to provide silica and Mg-rich alkaline waters, suitable for chabazite and dolomite formation, without a previous carbonate phase. Dolomite formed both abiogenically and biogenically, but without a previous carbonate precursor and in the absence of evaporation. Dominance of calcite towards the profile top is the result of Mg/Ca decrease in the interstitial meteoric waters due to decreased supply of Mg from weathering, and increased supply of Ca in anion dust. Meteoric origin of the water is confirmed by C and O isotope values, which also indicate lack of deep sourced CO<sub>2</sub>. The dolomite studied and its complex mineral association reveal the complex interactions that occur at surface during weathering and pedogenesis of basalt-sourced rocks.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Calcretes and dolocretes, commonly described in sedimentary basins developed on sedimentary host rocks (Goodie, 1993; Ertel and Klappa, 1983; Alonso-Zarza and Wright, 2010), do also form on metamorphic and igneous (Chiquet et al., 1999, 2000; Capo et al., 2000; Kadir et al., 2010) host rocks. Of special interest is the accumulation of carbonate minerals on weathering profiles/soils containing basaltic rocks, as weathering of these rocks under alkaline conditions gives place to complex mineralogy including Mg–Ca-rich silicate minerals, such as various types of zeolites, smectites (Whipple et al., 2002) or talc-like minerals. Interpretation of the processes involved in the formation of this association is important for several reasons: 1) dolomite occurring in this type of soils is commonly ordered and stoichiometric

(Capo et al., 2000; Whipple et al., 2002), uncommon in recently formed dolomites; 2) South Atlantic reservoirs of Brazil and Angola seem to be contained in rocks formed by these minerals (Wright and Barnett, 2015); 3) a similar association seems to be present in some areas of Mars, thus indicating the presence of liquid water on the Martian surface, and perhaps microbial activity (Barvov et al., 2010; Sutter et al., 2012); and 4) as formation of carbonates on and within weathered basalt requires CO<sub>2</sub>, these carbonates might become useful as CO<sub>2</sub> sequestration sinks (Cyrt and Stefansson, 2012).

The volcanic Canary Islands show a broad development of pedogenic calcretes, especially in the more arid eastern-most islands (Alonso-Zarza and Silva, 2002; Huerta et al., 2015). These calcretes, mostly composed of calcite, were supplied calcium from anion dust (Huerta et al., 2015). However little is known of the interaction of pedogenic versus groundwater-accumulation of carbonates within weathered volcanic rocks, or in detrital deposits containing mostly volcanic fragments. In this paper we present the study of a calcrete/dolocrete profile that contains a typically alkaline mineral association including calcite, dolomite, smectites and chabazite (zeolite), developed

\* Corresponding author at: Departamento de Petrología y Geodinámica, Rec. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais, 1, 28040 Madrid, Spain. Tel.: +34 913944915.

E-mail address: [alonsozarza@ucm.es](mailto:alonsozarza@ucm.es) (A.M. Alonso-Zarza).



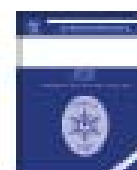
## ARTICLE IN PRESS

Quaternary International xxx (2016) 1–11



Contents lists available at ScienceDirect

Quaternary International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/quaint](http://www.elsevier.com/locate/quaint)

# Diagenesis of continental carbonate country rocks underlying surficial travertine spring deposits

Álvaro Rodríguez-Berriguete <sup>a,\*</sup>, Ana María Alonso-Zarza <sup>a,b</sup>, Rebeca Martín-García <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Petrology and Geochemistry, Complutense University, José Antonio Novais st 2, 28040, Madrid, Spain

<sup>b</sup> Geotemas Institute IG3G-CNR, José Antonio Novais st. 2, 28040, Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

Article history:  
Available online xxx

Keywords:  
Diagenesis  
Middle Pleistocene  
Tertiary Basin  
Climate  
Tertiary carbonates

## ABSTRACT

Diagenesis of Miocene-Pliocene continental rocks in extensional Tertiary Basins related to deposition of a travertine at surface has been studied. Most of the diagenetic processes described here are in relation to the travertine deposition, as they are not widespread along the basin. Due to their high induction degree these rocks may be misinterpreted with travertine/solifluid facies, so there is a need of clear criteria for their recognition as they can supply important hydrological and paleoenvironmental information. The diagenetic processes, that deeply modified the substrate, include dissolution, recrystallization and cementation and lead to a high induction of the Miocene-Pliocene rocks. These processes were driven by groundwater flow leading to travertine deposition at surface and appeared to be closely related to the fluvial incision of Atalaya River and to extensional fracturation during Middle Pleistocene times, probably under humid conditions. The cementation sequences and the organization of fractures and valve micrite point to alternating vadose-pleistocene conditions and syndiagenetic movements of the basin. Isotopic signal show lighter  $\delta^{18}O$  than that of the unaltered Miocene-Pliocene rocks and similar  $\delta^{13}C$ , suggesting lighter oxygen signal in waters during interglacial Pleistocene periods, and a common origin for carbon from marine Mesozoic rocks from the substrate of the basin. All of that suggest the strong control of tectonics, and climate at different timescales in diagenesis of the rocks serving as substrate for surficial travertine deposition.

© 2016 Elsevier Ltd and INQUA. All rights reserved.

## 1. Introduction

Discontinuities as joints, gravitational fractures, or even inherited volcanic structures can serve as fluid conduits allowing the flow of groundwaters to the surface (Foster, 2005). As a consequence of water flow, new primary calcium carbonates are then formed at surface (travertine st) and in open fractures and other discontinuities (crystalline crusts). Moreover, the flow of water through the substrate may notably modify it, especially if it consists of carbonates or other permeable rocks. In these cases the travertine deposition at surface is accompanied by diagenetic modification of the underlying rocks from the substrate. Falls or changes of water table due to dry-wet climate cycles of different temporal scales (annual, decadal, centennial, etc.) can also control the hydrological system which eventually produces surficial travertine deposition, independently of the tectonic activity (Schneider

et al., 2012; De Filippis et al., 2013; Cao et al., 2013; Henschel, 2014) and therefore the related diagenesis of the substrate.

In this study we describe the strong modifications of the substrate of the Villalba de la Jara travertine (Tertiary Basin, Spain) by diagenesis which caused the lithification of the Neogene rocks, making it difficult in cases to distinguish between the surface travertine deposits and the diagenetically modified substrate. Although these modifications can also contain important paleoenvironmental signals, they rarely have been discussed in the literature (Goldstein, 2008; Li et al., 2014). We set out to investigate how changes in hydrology through time plus tectonic processes imprinted characteristic signatures in the rocks that are overlain by surface travertine deposition.

## 2. Location and geological setting

Tertiary Basin is located in the East of the Iberian Peninsula, 100 km inland from Spanish Mediterranean coast. This basin is a NNE-SSW half-graben of 100 km long, 15–20 km width, filled with about 500 m of continental sedimentary rocks over a faulted and

\* Corresponding author.  
E-mail address: [alvaro@geotemas.com](mailto:alvaro@geotemas.com) (A. Rodríguez-Berriguete).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2016.09.013>  
0940-6352/© 2016 Elsevier Ltd and INQUA. All rights reserved.

Please cite this article in press as: Rodríguez-Berriguete, A., et al., Diagenesis of continental carbonate country rocks underlying surficial travertine spring deposits, Quaternary International (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2016.09.013>